ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, [illegible], BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-[illegible], BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, [illegible]-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-[illegible], EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-GÖTTINGEN, [illegible], FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN, FREUNDLICH-[illegible], GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-[illegible], HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-FRANKFURT A. M., [illegible], HENRI-ZÜRICH, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-FREIBURG I. BR., [illegible], HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KALLMANN-[illegible], [illegible]-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-[illegible], [illegible]-BERLIN, LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, [illegible], MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, [illegible], J. UND I. NODDACK-BERLIN, PANETH-KÖNIGSBERG, POLANYI-BERLIN, [illegible], SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, [illegible]-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, TAYLOR-[illegible], TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WARTENBERG-[illegible], WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN

UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

[illegible] BAND, [illegible] HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 19[illegible] · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben [illegible] August 19[illegible]

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

E. Lange und *[illegible]*, Lösungswärmen schwerlöslicher Elektrolyte. II. Bestimmung der Lösungswärme von *AgJ* bei 25·0° C. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 20. 7. 30.)

Alfons Klemenc und *Franz Patat*, Zur Kenntnis des Verhaltens von atomarem Wasserstoff. II. Das Verhalten des [illegible] gegen ultraviolettes Licht und seiner Polymerisationsprodukte gegen Sauerstoff. Der Quecksilbereinfluss bei dieser Reaktion. (Eingegangen am 19. 7. 30.)

Michael Dubinin, Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XXII. Die [illegible] der Adsorptionsreihen in ihrer Abhängigkeit von den Aktivierungsbedingungen der Zuckerkohle. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am [illegible]. 7. 30.)

Elisabeth Wünnenberg, *Werner Fischer* und *Adolf [illegible]*, Über Molekular- und Atomvolumina. 24. Technische Erfahrungen bei volumetrischen Messungen von Tieftemperaturdichten. (Mitgeteilt von WILHELM BILTZ.) (Eingegangen am 19. 7. 30.)

Wilhelm Biltz, *Werner Fischer* und *Elisabeth Wünnenberg*, Über Molekular- und Atomvolumina. 25. Über die Raumbeanspruchung kristallisierter organischer Stoffe bei tiefen Temperaturen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 7. 30.)

Werner Fischer und *Alfred Lemke*, Über Molekular- und Atomvolumina. 26. Die Molekularvolumina einiger Silber- und [illegible]salze von [illegible] Fettsäuren. (Eingegangen am 18. 7. 30.)

Elisabeth Wünnenberg, *Werner Fischer* und *Wilhelm Biltz*, Über Molekular- und Atomvolumina. 27. Über Raumbeanspruchung einiger [illegible] und Gasaufnahmevermögen von [illegible]. (Eingegangen am [illegible]. 7. 30.)

Li Klemm und *Wilhelm Klemm*, Über die Molekular- und Atomvolumina. 28. Die Molekularvolumina von einigen [illegible]. ([illegible] im Text.) (Eingegangen am 15. 7. 30.)

J. Weichherz, *O. [illegible]* und *F. F. Nord*, Über die Beeinflussung [illegible] durch Gase. 6. Mitteilung zum [illegible] der [illegible]. (Mit 14 Figuren im Text.) (Eingegangen am [illegible]. 7. 30.)

(Fortsetzung auf Seite [illegible])

Über die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten. II.

Von

Gerhard Schmid.

(Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

(Eingegangen am 16. 6. 30.)

Durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate kann man bei gleichen Versuchsdaten wesentlich genauere Geschwindigkeitskonstanten berechnen als nach den älteren Verfahren. Die Berechnung wird aber im allgemeinen sehr umständlich. Man kann jedoch einen Spezialfall angeben, in dem die Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate zu einem besonders einfachen Rechenverfahren führt. Es wird weiter gezeigt, wie man auch in jedem beliebigen Fall die gleiche einfache Rechenmethode anwenden kann, wenn man die Genauigkeitsverteilung der Einzelbeobachtungen in geeigneter Weise abrundet.

1. Überblick über die verschiedenen Berechnungsmethoden und ihre Voraussetzungen.

Von verschiedenen Seiten ist auf die Unzulänglichkeit der alten Berechnungsmethoden für chemische Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aufmerksam gemacht worden. Bei diesen alten Methoden werden bekanntlich für eine Messungsreihe aus ν Einzelbeobachtungen $l_1, l_2, \ldots l_\nu$ zu den Zeiten $t_1, t_2, \ldots t_\nu$ eine Reihe von einzelnen Geschwindigkeitskonstanten nach der Gleichung

$$k = \frac{1}{t_b - t_a}(l_a - l_b) \qquad (1)$$

berechnet. Darin ist l für monomolekulare Reaktionen gleich $\log c$ und für Reaktionen höherer, n-ter Ordnung gleich $-\frac{1}{c^{n-1}}$ zu setzen, wenn c die Konzentration des Substrats bedeutet, dessen Umwandlung kinetisch verfolgt werden soll[1]. Für Reaktionen höherer Ordnung gilt die Gleichung nur, wenn die Ausgangslösung äquimolekular an allen beteiligten Substraten war. Indem man für die Indizes a und b, in Gleichung (1) verschiedene Zahlen einsetzt, kommt man zu einer Anzahl von Geschwindigkeitskonstanten, die aber recht verschiedene Genauigkeit haben können und deshalb bei der Berechnung der endgültigen Konstante nicht ohne weiteres gleich stark berücksichtigt

[1] Dass diese Konstanten noch mit 0,4343 bzw. $(n-1)$ zu dividieren sind, um die Geschwindigkeitskonstanten, wie sie ursprünglich definiert sind, zu liefern, ist hier ohne Belang.

werden dürfen. Trotzdem wurde früher meist ohne Bedenken aus den Einzelkonstanten einfach das arithmetische Mittel gezogen und die so erhaltene Konstante als endgültige und beste angesehen. Dass dies Verfahren aber einer strengen Fehlerkritik nicht standhalten kann und im allgemeinen nicht den wahrscheinlichsten Wert der Geschwindigkeitskonstante liefert, dass man ferner, ohne die Rechnung sehr zu komplizieren, meist zu wesentlich besser gemittelten Werten durch ein direktes Ausgleichungsverfahren kommen kann, haben Moesveld[1]), Wagner[2]) und der Verfasser[3]) gezeigt.

Und zwar hat Moesveld vorgeschlagen, die Ausgleichung direkt aus den Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate vorzunehmen. Dadurch erhält man natürlich den genauesten Wert für k; dafür wird aber im allgemeinen die Rechnung ausserordentlich umständlich. Jedoch hat Moesveld gezeigt, dass man die Rechnung sehr vereinfachen kann, wenn man die Zeitpunkte der Einzelbeobachtung nicht beliebig wählt, sondern so, dass die Zeitabschnitte zwischen je zwei benachbarten Messungen gleich gross werden.

Nun hat Wagner darauf aufmerksam gemacht, dass diese Moesveldsche Vereinfachung der Fehlerausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate nur dann anwendbar ist, wenn die Einzelbeobachtungen l alle gleich genau sind. Diese Bedingung ist aber meistens nicht erfüllt. Selbst wenn z. B. die Konzentrationsbestimmungen des Substrats im ganzen Messungsbereich den gleichen mittleren Fehler haben, so trifft dies für die Beobachtungsgrössen l nicht zu, da sie ja eine Potenz der Konzentration ausdrücken und daher den Fehler von c in potenzierter Form enthalten. Wagner zeigt an einem Beispiel, dass man in manchen Fällen nach einer der alten Methoden sogar einen besseren Wert für k erhält, als nach der Moesveldschen Methode, die die meist unrichtige Voraussetzung des gleichen Gewichts für alle Beobachtungen l enthält. Versucht man aber die Methode der kleinsten Quadrate trotzdem anzuwenden, indem man für die verschiedenen Beobachtungen verschiedene Gewichte einführt, d. h. indem man die genaueren Beobachtungen so bewertet, als wären sie öfter gemacht als die ungenaueren, so geht dadurch die ganze Moesveldsche Rechenvereinfachung wieder verloren.

Die Moesveldsche Methode hat also neben dem Vorteil, unter Voraussetzung gleich genauer Beobachtungsgrössen l ohne grosse

[1]) Moesveld, Z. physikal. Ch. **103**, 481. 1923. [2]) Wagner, Z. physikal. Ch. **115**, 130. 1925. [3]) Schmid, Z. physikal. Ch. **119**, 8. 1926.

Rechenarbeit den genauesten Wert der Geschwindigkeitskonstante zu liefern, zwei Nachteile. Erstens nämlich ist man mit der Wahl der Beobachtungszeiten nicht mehr frei. Man ist mit seinen Messungen von vornherein an eine feststehende Zeiteinteilung gebunden. Man wird ja zwar seine Beobachtungen ohnehin einigermassen gleichmässig über die ganze Versuchsdauer verteilen; wenn man dies aber, wie bei MOESVELD, auf die Minute oder Sekunde genau tun muss, kann es doch sehr lästig werden, zumal bei Versuchen, die über Nacht gehen. Misslingt z. B. eine Messung in der zweiten Versuchshälfte, so hat man keine Möglichkeit, sie zu wiederholen; man ist vielmehr genötigt, nun auch eine schon ausgeführte Messung der ersten Versuchshälfte zu verwerfen, um die zeitlich symmetrische Anordnung der Messungen nicht zu stören. Man erkauft also die fraglos grosse Rechenvereinfachung mit einer Erschwerung der Versuchsbedingungen. Der zweite, wesentlichere Nachteil der MOESVELDschen Methode besteht in der Notwendigkeit gleich starker Verwertung aller Beobachtungsgrössen l, obwohl diese im allgemeinen nur mit ungleicher Genauigkeit bestimmt werden können. Die MOESVELDsche Ausgleichung wird dann wieder genau so ungerechtfertigt wie die Mittelbildung bei den alten Methoden, bei denen ja auch die verschiedenen Einzelkonstanten fälschlicherweise so behandelt werden, als wären sie alle gleich genau.

Ich habe nun in meiner I. Mitteilung (loc. cit.) darzulegen versucht, wie man diese beiden Nachteile vermeiden kann durch geeignete Ausnützung der Tatsache, dass bei kinetischen Messungen die zeitlich in der Mitte liegenden Beobachtungen immer relativ genau sind, gegenüber den Beobachtungen am Anfang und am Ende einer Messungsreihe. Die Rechenmethode, die sich daraus ergeben hat, ist von MOESVELD und DE MEESTER[1]) angegriffen worden. Leider ignoriert dieser Angriff die auf exakter Fehlerrechnung beruhenden Betrachtungen im zweiten Teil meiner I. Mitteilung vollständig und befasst sich nur mit einer vereinfachten Ableitung der Methode, die ich im ersten Teil des leichteren Verständnisses halber für den Fernerstehenden gegeben habe, die aber für eine eingehende Fehlerkritik völlig ungeeignet ist. Hat man einmal die exakte Begründung einer Methode verstanden, so muss man jeden Einwand, der sich nur mit einer ebenfalls möglichen, jedoch unzulänglichen Ableitung befasst, notwendig selbst als unzulänglich empfinden. Ich nehme daher an, dass der

[1]) MOESVELD und DE MEESTER, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 226. 1928.

exakte Teil von mir zu knapp dargestellt und deshalb von MOESVELD und DE MEESTER nicht verstanden worden ist, und ich sehe mich genötigt, die dort gegebene Ableitung etwas ausführlicher zu erläutern.

Bevor dies geschehen kann, müssen wir uns im klaren darüber sein, dass die Fehler der Beobachtungsgrössen l zwei verschiedenen Quellen entspringen. Die eine Ursache ist die Mangelhaftigkeit der Bestimmungsmethode der Konzentration c bzw. der daraus berechneten Grösse l, ganz gleichgültig, ob der Stoff, dessen Konzentration bestimmt werden soll, gerade eine kinetische Umwandlung durchmacht oder nicht. So wird z. B. eine Rohrzuckerkonzentrationsbestimmung im Polarimeter auch dann einen gewissen Fehler aufweisen, wenn es sich dabei nicht um Rohrzuckerinversion, sondern um eine reine, neutrale Rohrzuckerlösung handelt, weil eben schon die Ablesung am Polarimeter an und für sich mit gewissen Fehlern behaftet ist. Wir wollen einen solchen Fehler, der also mit Kinetik noch nichts zu tun hat, den statischen Fehler nennen. Seine Grösse kann nach den bekannten Methoden durch Vorversuche meist verhältnismässig leicht und genau im ganzen Konzentrationsbereich bestimmt werden[1]). Von ihm ist grundsätzlich zu unterscheiden der kinetische Fehler, der von der anderen Fehlerquelle herstammt, und dessen Grösse nicht so einfach bestimmbar ist und daher im folgenden nur abgeschätzt wird. Würden wir nämlich bei kinetischen Messungen nur den statischen Fehler in Betracht ziehen und also annehmen, dass alle Schwankungen und Abweichungen der l-Werte von der nach Formel (1) geforderten Gesetzmässigkeit nur von der Konzentrationsbestimmungsmethode herrühren, so hätten wir einen idealen, fehlerfreien Verlauf der Reaktion vorausgesetzt. Nun wird aber am Anfang der Reaktion, wo sie verhältnismässig rasch verläuft, die Zuordnung eines gemessenen Wertes l zu der zugehörigen Zeit t nicht so präzis stattfinden können wie in der Mitte oder am Ende; oder wenn wir der einfacheren Rechnung halber die Zeitablesung als fehlerfrei ansetzen, müssen wir dafür mit einem gewissen Fehler in der Beobachtungsgrösse l rechnen. Ist die Reaktion von starker Wärmetönung begleitet, so kommt noch dazu, dass die vorgeschriebene Temperatur vielleicht nicht genau eingehalten werden kann, was wiederum fehlerhafte l-Werte bedingt. Ebenso können am Ende die immer mehr überhand nehmenden Zersetzungs-

[1]) Vgl. darüber OSTWALD-LUTHER, Handbuch physikalisch-chemischer Messungen, 4. Aufl., S. 9 und 10; sowie die Lehrbücher der Methode der kleinsten Quadrate.

produkte störend wirken, wie es sich auch erst am Schluss stärker bemerkbar macht, wenn die Ausgangslösung nicht genau äquimolekular war. Kurz, Überlegung wie Erfahrung zeigt, dass der kinetische Fehler fast immer am Anfang und am Ende einer Messung grössere Werte annimmt, und dass die genauesten l-Werte in der Mitte liegen.

Um nun einen rechnerischen Ansatz für diesen etwas unsicheren kinetischen Fehler zu gewinnen, gehen wir von einem einfachen Fall aus, den wir erst später verallgemeinern. Wir setzen nämlich vorläufig voraus, der mittlere statische Fehler der Beobachtungsgrössen l sei im ganzen Konzentrationsbereich gleich gross. Weiter bezeichnen wir als zeitliches Zentrum der Messung einen Zeitpunkt, vor und nach dem genau gleich viele Beobachtungen ausgeführt worden sind. Um das zeitliche Zentrum einwandfrei festlegen zu können, berücksichtigen wir im ganzen eine gerade Zahl von Beobachtungen. Die erste Hälfte der Beobachtungen liegt dann vor dem zeitlichen Zentrum, die zweite nach ihm. Nun wollen wir ferner annehmen, dass die Messungen einigermassen gleichmässig über die ganze Reaktionszeit verteilt sind. Dann fällt das eben definierte zeitliche Zentrum mit der zeitlichen Mitte der Messung ungefähr zusammen. Der Kunstgriff, der zu der von mir beschriebenen neuen Berechnungsmethode führt, liegt nun darin, dass der kinetische Fehler so berücksichtigt wird, dass bei überall gleichem statischem Fehler die Gewichte der Einzelbeobachtungen umgekehrt proportional dem zeitlichen Abstand von dem zeitlichen Zentrum gesetzt werden. Die qualitative empirische Aussage, dass der kinetische Fehler der Einzelbeobachtungen l um so grösser, bzw. ihr Gewicht um so kleiner ist, je weiter diese sich am Anfang oder am Ende der Messung befinden, wird also für die quantitative Rechnung in eine Proportionalität umgewandelt.

Dieser rechnerische Ansatz ist natürlich zunächst völlig willkürlich, und wir müssen für seine Berechtigung einige Gründe ins Feld führen. Sie liegen in folgenden drei Gesichtspunkten, von denen allerdings nur der zweite und namentlich der dritte ausschlaggebend sind. Der erste Grund liegt darin, dass der eben beschriebene Ansatz die einfachste rechnerische Einkleidung der empirischen Erfahrung ist und dass jeder andere Ansatz ebenso willkürlich, nicht aber ebenso einfach wäre. Zweitens kann man beweisen, dass eine gewisse, nicht zu beträchtliche Willkür in der Gewichtsverteilung der Einzelbeobachtung auf die Genauigkeit der Geschwindigkeitskonstante nur einen geringen Einfluss ausübt. Wenn z. B. bei einer Mes-

sung von neun gleichmässig verteilten Beobachtungen[1]) die oben vorgeschlagene Verteilung des kinetischen Fehlers völlig unberechtigt wäre, wenn also überhaupt kein kinetischer Fehler existierte, wenn vielmehr alle Beobachtungen gleich genau wären, so würde trotzdem durch den obigen Ansatz der mittlere Fehler der endgültigen Geschwindigkeitskonstante nur um 9% gegen den mittleren Fehler des genauesten Wertes erhöht. Die beiden früher meist gebrauchten Methoden erhöhen dagegen den mittleren Fehler um 37 bzw. 189%. Das Beispiel findet sich in meiner I. Mitteilung S. 17 ausgerechnet. Daraus ist zu sehen, dass die Willkür, die wir mit dem obigen Ansatz begehen, auch wenn er die tatsächlichen Verhältnisse nicht genau trifft, doch jedenfalls ohne wesentlichen Einfluss auf die Genauigkeit des Resultates ist.

Das dritte und wichtigste Argument für den obigen Ansatz ist die grosse Einfachheit der Formel für die Berechnung der endgültigen Geschwindigkeitskonstante, die wir dabei erzielen. Diese Einfachheit wäre natürlich an sich noch kein Argument für den Ansatz[2]), wenn sie nicht gleichzeitig eine leichte und übersichtliche Einführbarkeit von Gewichten zur Folge hätte. Sollte nämlich in einem speziellen Fall der obige allgemeine Ansatz wirklich unberechtigt und die Verteilung des kinetischen Fehlers doch genauer bekannt sein, so kann man durch nachträgliches Einführen von Gewichten jetzt die in der Methode liegende, nur geschätzte Gewichtsverteilung bis zu einem beliebigen Grade wieder rückgängig machen. Unser Ansatz für den kinetischen Fehler wird also damit gänzlich unbedenklich. Er ist nur noch ein vorläufiges Hilfsmittel, um zu einem einfachen rechnerischen Ausgangspunkt für einen ganz bestimmten, genau definierten Fall zu kommen, von dem man aber nachher beliebig abschwenken kann. Hierin liegt der wesentliche Unterschied meiner Methode gegen

---

[1]) Die ungerade Zahl wurde gewählt, um den für die neuere Methode ungünstigeren Fall zu diskutieren, in dem zur Herstellung der Geradzahligkeit eine Messung unberücksichtigt bleiben muss.

[2]) Auch in meiner ersten Mitteilung ist natürlich als Hauptanforderung, die das neue Berechnungsverfahren erfüllen muss, möglichst grosse Genauigkeit gestellt, nicht möglichst grosse Einfachheit. Wie wenig Moesveld und de Meester in das Wesentliche meiner Gedankengänge eingedrungen sind, zeigt z. B. der Satz (S. 232): „Stellt man an ein Berechnungsverfahren von k als Hauptanforderung, dass es einfach sein soll, so kann man den Anfangs- und Endwert der Konzentration" (gemeint ist die Differenz der entsprechenden l-Werte) „durch die gesamte Reaktionszeit dividieren und alle zwischenliegenden Beobachtungen fortlassen".

die MOESVELDsche. MOESVELD setzt die Gewichte sämtlicher Beobachtungen l gleich gross. Er erhält dadurch eine Rechenmethode, die sich nicht ohne grosse rechnerische Schwierigkeiten verallgemeinern lässt, und deren Anwendung daher auf den Spezialfall gleich genauer l-Werte beschränkt bleiben muss. Auch ich gehe von einem Spezialfall aus, nämlich von dem Fall, dass die Gewichte umgekehrt proportional der Entfernung vom zeitlichen Zentrum zu setzen sind. Dieser Spezialfall hat zwar nach meiner Meinung auch den Vorzug, dass er schon von vornherein den meisten wirklichen Reaktionen näher steht als der MOESVELDsche Ansatz. Doch kommt es darauf gar nicht so sehr an. Es ist vielmehr eine reine Zweckmässigkeitsfrage, von welchem Ansatz man ausgehen will. Der wesentliche Vorzug meines Ansatzes liegt darin, dass er eine Rechenmethode liefert, die sich beliebig verallgemeinern lässt. Während MOESVELDs Methode immer auf den Spezialfall gleich genauer l-Werte beschränkt bleiben muss, kann bei meiner Methode die ursprüngliche Voraussetzung der Gewichtsverteilung nachher ohne Schwierigkeiten aufgegeben und durch beliebige andere Ansätze ersetzt werden. Wie wir sogleich (vgl. Formel 3) sehen werden, bedeutet die Einführung von Gewichten keine wesentliche Rechenerschwerung, wenn wir bedenken, dass die mittleren Fehler bzw. die daraus berechenbaren Gewichte der Einzelbeobachtungen nie mit grosser Genauigkeit bekannt sind, und dass ausserdem eine kleine Veränderung der Gewichte, wie bewiesen, ohne merklichen Einfluss auf die Genauigkeit des Resultats ist. Man kann daher die Gewichte ruhig auf ganze Zahlen abrunden. Dadurch erreicht man, dass auch bei Einführung von Gewichten die Rechnung nicht sehr erschwert wird.

Die Voraussetzung, deren Berechtigung wir eben nachzuweisen versucht haben, lautet also: die Gewichte der Einzelbeobachtungen l sind infolge der Ungenauigkeiten der Reaktionskinetik umgekehrt proportional dem Abstand vom zeitlichen Zentrum zu setzen. Mit dieser Voraussetzung erhält man in strenger Rechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate für den wahrscheinlichsten Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante folgende Rechenmethode:

Man berücksichtige eine gerade Anzahl von Messungen der Konzentration c des reagierenden Stoffes, addiere die Logarithmen $\log c$ bzw. die Potenzen $-\frac{1}{c^{n-1}}$ der ersten Hälfte und ziehe davon die Summe der Loga-

rithmen log c bzw. der Potenzen $-\frac{1}{c^{n-1}}$ der zweiten Hälfte ab. Ferner addiere man die zweite Hälfte der Zeiten und ziehe davon die Summe der ersten Hälfte der Zeiten ab. Dividiert man die erste Differenz durch die zweite, so erhält man die Geschwindigkeitskonstante.

Oder, um eine Schreibweise von EULER und ÖLANDER[1]) zu verwenden:

$$k = \frac{\sum_{1}^{\frac{\nu}{2}} l_n - \sum_{\frac{\nu}{2}}^{\nu} l_n}{-\sum_{1}^{\frac{\nu}{2}} t_n + \sum_{\frac{\nu}{2}}^{\nu} t_n}, \qquad (2)$$

wobei ν die Anzahl der Messungen und der Index n die zeitliche Nummer der Einzelmessung angibt. Ein Zahlenbeispiel für die Anwendung der Formel ist in meiner I. Mitteilung S. 13 und 14 gegeben.

Die zeitliche Verteilung der Beobachtungen ist bei dieser Methode willkürlich; trotzdem ist die Rechenarbeit wohl geringer als bei allen bisher verwendeten Methoden. Wichtiger als dies ist aber die Einfachheit insofern, als die einzelnen Beobachtungen leicht mit verschiedenen Gewichten belegt werden können. Lassen wir z. B. die bisherige Voraussetzung, dass die statischen Gewichte im ganzen Messbereich gleich gross sind, jetzt fallen, und nehmen wir an, die statischen Gewichte p der Einzelbeobachtungen seien zahlenmässig bestimmt worden, so bereitet es natürlich keine neuen Schwierigkeiten, in der obigen Methode die Einzelmessungen so zu berücksichtigen, als wären sie $p$mal, statt nur einmal gemacht worden; denn wir sind ja, im Gegensatz zu MOESVELD, in der Wahl unserer Beobachtungen durch keine Bestimmung über die Anordnung der Beobachtungszeiten beengt. Auch die Rechenarbeit wird dadurch nicht wesentlich grösser, da man, wie wir oben schon besprochen haben, die Gewichte unbedenklich auf ganze Zahlen abrunden kann. Formel (2) geht dann über in

$$k = \frac{\sum_{1}^{x-1} p_n l_n - \sum_{x}^{\nu} p_n l_n}{-\sum_{1}^{x-1} p_n t_n + \sum_{x}^{\nu} p_n t_n}, \qquad (3)$$

---

[1]) EULER und ÖLANDER, Z. anorg. Ch. **156**, 147. 1926.

wobei jetzt x so zu wählen ist, dass die Summe der Gewichte der positiven Glieder gleich der Summe der Gewichte der negativen Glieder ist. Zu beachten ist dabei, dass das zeitliche Zentrum jetzt zwischen t_{x-1} und t_x liegt und deshalb bei gleichmässiger Verteilung der Einzelbeobachtungen nicht mehr mit der zeitlichen Mitte der Reaktion zusammenzufallen braucht. Ist beispielsweise die erste Beobachtung so wesentlich genauer als alle übrigen, dass das Gewicht der ersten Beobachtung allein schon so gross ist wie die Summe aller übrigen Gewichte, so wird das zeitliche Zentrum x zwischen t_1 und t_2, also ganz am Anfang liegen. Man muss dies beachten, weil ja die Berücksichtigung des kinetischen Fehlers, die schon in der Methode steckt, von diesem zeitlichen Zentrum ausgeht. Dadurch, dass das zeitliche Zentrum mehr an den Anfang rückt, wird die kinetische Genauigkeit, die ja umgekehrt proportional zum Abstand vom zeitlichen Zentrum eingeführt worden ist, für die letzten Werte viel kleiner angesetzt als für die anfänglichen. Da bei fast allen kinetischen Messungen das statische Gewicht der anfänglichen Beobachtungen grösser ist als das der späteren[1]), so gilt ganz allgemein, dass durch Einführung der statischen Gewichte automatisch fast immer eine stärkere Berücksichtigung der anfänglichen Werte zu ungunsten der Schlusswerte stattfindet. Meist ist das nur erwünscht, weil gewöhnlich der kinetische Fehler wirklich am Anfang nicht so gross ist, wie am Ende, wenn er auch auf beiden Seiten grösser ist als in der Mitte. Zufällig wird dann also durch Einführung statisch ermittelter Gewichte die Methode auch in Beziehung auf die Anschmiegung an die kinetischen Fehlerhaftigkeiten genauer. Immerhin müssen diese Verhältnisse im Einzelfall, wenn man sich überhaupt entschliesst, verschiedene Gewichte in die Rechnung einzuführen, beurteilt werden.

Jedenfalls geht aus diesen Betrachtungen hervor, dass man sich jederzeit ohne Schwierigkeiten Rechenschaft über die in der Methode steckenden Voraussetzungen, namentlich über die Berücksichtigung des kinetischen Fehlers geben kann. Man wird bei Einführung von statisch ermittelten Gewichten sich immer überlegen, ob man etwas über die Grösse und Verteilung der kinetischen Fehler aussagen kann, und je nach dem Ergebnis dieser Überlegung die statischen Gewichte

[1]) Immer dann, wenn die Konzentration der verschwindenden Stoffe verfolgt wird. Hat nämlich c etwa den gleichen mittleren Fehler im ganzen Konzentrationsbereich, so ist der mittlere Fehler von $\frac{1}{c^{n-1}}$ um so kleiner, je grösser c ist.

etwas verändern. Ein Rechenbeispiel für einen solchen Fall findet man in meiner I. Mitteilung, S. 11 und 12. Auch die Wahl der experimentellen Verteilung der Einzelbeobachtungen über die Reaktionszeit ist noch ein weiterer Freiheitsgrad, den man zur Verschiebung des zeitlichen Zentrums und damit der kinetischen Fehlerverteilung beliebig ausnutzen kann. Diese Überlegung der passenden Gewichtsverteilung braucht natürlich für eine bestimmte Reaktion, die auf ihre Kinetik hin untersucht werden soll, nur einmal gemacht zu werden, um dann bei einer reihenmässigen Untersuchung der verschiedensten Einflüsse auf die Geschwindigkeitskonstante im allgemeinen immer in gleicher Form verwendet zu werden. Wird diese Überlegung durchgeführt, so kann man die Genauigkeit der Geschwindigkeitskonstante mit denselben Versuchsdaten und -möglichkeiten leicht auf ein Vielfaches steigern.

Die Vorteile der beschriebenen Methode sind also kurz zusammengefasst: Einfaches Rechenverfahren bei beliebiger Wahl der Beobachtungszeiten, leichte und übersichtliche Einführbarkeit von Gewichten ohne wesentliche Komplikation der Rechnung und damit grosse Anpassungsfähigkeit an beliebige Einzelfälle. Das Wesen der Methode besteht, wie ich ausdrücklich hervorheben muss, natürlich nicht in der Formel (2) bzw. dem durch Sperrdruck hervorgehobenen Satz, der stereotyp immer angewandt werden müsste. Dieser bedeutet nur die Basis, von der man bei Einführung von Gewichten am bequemsten ausgeht und kann bei gleicher (statischer) Genauigkeit der Einzelbeobachtungen oder in Fällen, wo es auf grosse Genauigkeit nicht ankommt, wohl immer ohne Veränderung benutzt werden. Das Wesen der Methode ist vielmehr in dem Hinweis zu suchen, wie man die Unsicherheit der Gewichtsverteilung bei kinetischen Messungen ausnützen kann, um die exakte Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate rechnerisch ausserordentlich zu vereinfachen, ohne der Genauigkeit den geringsten Eintrag zu tun.

2. Die Einwände Moesvelds und de Meesters.

Wir wenden uns nun zu den Einwänden, die, wie schon erwähnt, von Moesveld und de Meester (loc. cit.) gegen die neue Methode erhoben worden sind. Da die strenge Ableitung nach der Methode der kleinsten Quadrate von ihnen nicht angegriffen, überhaupt nicht beachtet worden ist, war es im vorigen Abschnitt nicht notwendig, dieselbe in aller Ausführlichkeit zu wiederholen. Es genügte vielmehr, die

Voraussetzungen noch einmal möglichst deutlich herauszuarbeiten. Dass dies notwendig war, zeigt folgender Satz Moesvelds und de Meesters (S. 234): „Stellen wir uns somit mit Schmid auf den Standpunkt, dass sämtlichen l-Werten dasselbe Gewicht zukommt, so ist auch ein Wert, der auf einem gewissen Abstand von der Mitte der Beobachtungen liegt, mit einem Faktor zu multiplizieren, welcher proportional jenem Abstand zunimmt.“ An diesem Satz ist alles richtig, nur dass ich mich nicht auf jenen Standpunkt gestellt habe. Im Gegenteil, es war ja gerade das Einführen von verschiedenen Gewichten für die l-Werte infolge ihrer verschiedenen kinetischen Fehler das, was meine Methode vor der Moesveldschen rechtfertigte. In meiner I. Mitteilung (S. 15) wird dies in unmittelbarem Zusammenhang mit der kritisierten Stelle so ausgesprochen: „Unsere Voraussetzung, dass die l-Werte alle gleich genau bestimmbar sind, bezieht sich nur auf die Genauigkeit der Analysenmethode. Es liegt aber im Wesen der kinetischen Messungen, dass die anfänglichen Messungen ... und ebenso die Messungen am Schluss ... besonders stark abweichende Werte geben .... Es ist also sicher berechtigt, den äusseren Messungen ein kleineres Gewicht beizulegen als den mittleren.“ Darauf folgt dann die Einführung der Gewichte für die l-Werte. Diese von Moesveld und de Meester nicht beachtete Stelle ist natürlich der Kernpunkt der ganzen Ableitung und ich habe sie deshalb durch die namenmässige Unterscheidung zwischen kinetischem und statischem Fehler in vorliegender Arbeit noch deutlicher hervorzuheben versucht.

Wir müssen noch eine weitere Unterscheidung ausdrücklich hervorheben, die von Moesveld und de Meester nicht genügend beachtet worden ist, nämlich die Unterscheidung zwischen der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten und der Beurteilung der Reaktionsordnung. Beide Verfahren sind natürlich etwas völlig verschiedenes und es ist nur Zufall, dass bei den älteren Methoden der rechnerische Teil beider Verfahren zusammenfällt. Genau genommen, muss natürlich immer zuerst die Reaktionsordnung festgestellt werden; erst dann kann von einer „Reaktionsgeschwindigkeitskonstante“ und ihrer Berechnung gesprochen werden. Bei den älteren Verfahren geschah die Beurteilung der Reaktionsordnung dadurch, dass man aus den einzelnen Beobachtungen einzelne Konstanten unter vorläufiger Zugrundelegung einer beliebigen Reaktionsordnung berechnete und an dem Gang der Einzelkonstanten feststellte, ob die zugrunde gelegte Reaktionsordnung die richtige war. Hatte man dann

die richtige Reaktionsordnung gefunden, so konnte man die dabei berechneten Einzelkonstanten dazu verwenden, sofort durch Mittelbildung die endgültige Konstante zu berechnen. Nur diese letzte Berechnung ist es, deren Unzulänglichkeit zu den neuen Berechnungsmethoden geführt hat. Die neue Berechnung der endgültigen Geschwindigkeitskonstante geschieht aber bei Moesveld wie bei mir durch direkte Ausgleichung der Beobachtungen selbst, also ohne Berechnung von Zwischenkonstanten. Die Beurteilung der Reaktionsordnung muss daher in beiden Fällen in gesondertem Verfahren vorgenommen werden. Man könnte dazu natürlich nach wie vor eine der alten Methoden benutzen. Doch zieht Moesveld vor, mit Hilfe seiner berechneten Geschwindigkeitskonstante die Idealwerte der Einzelbeobachtungen zurückzurechnen und nachzusehen, ob die Abweichungen der wirklichen Beobachtungen von den Idealwerten einen Gang aufweisen. Bei meiner Methode wäre eine Zurückrechnung der Einzelbeobachtungen sehr umständlich. Sie ist auch nicht nötig, denn zur Beurteilung der Reaktionsordnung gibt es andere, zum Teil bessere Verfahren. Mir scheint, dass hierzu das graphische Verfahren, die Beobachtungswerte l gegen die Zeiten t in ein Koordinatensystem einzutragen, im allgemeinen das beste und genaueste ist. Die so erhaltenen Punkte müssen nach Gleichung (1) auf einer Geraden liegen. Ob sie das tun, ist anschaulich fast immer viel besser zu sehen als an einem Gang irgendwelcher Zahlenwerte. Ich betone aber ausdrücklich, dass ich nur zur Beurteilung der Reaktionsordnung das graphische Verfahren empfohlen habe. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante ist es natürlich völlig ungeeignet. Moesveld und de Meester scheinen mich hier missverstanden zu haben. Sie schreiben im Zusammenhang mit der Frage nach der Berechnung der Geschwindigkeitskonstante (S. 233): „Schmid gibt ferner an, es sei das graphische Verfahren das genaueste .... Die so erhaltenen Punkte sollen auf einer Geraden liegen, deren Richtungskoeffizient die Reaktionskonstante bestimmt. Dieses anschauliche Verfahren lässt sich nach Schmid nicht durch ein mathematisches[1]) ersetzen.“ Der entsprechende Satz lautet bei mir (S. 14): „Diese anschauliche Methode zur Beurteilung der Reaktionsordnung ist durch keine Rechenmethode zu erreichen.“ Wenn ich für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante das graphische Verfahren für das genaueste halten würde, wäre

[1]) Gemeint ist rechnerisches.

es ja ganz unverständlich, wozu ich überhaupt für eine neue Rechenmethode eintrete.

Wir kommen nun zu dem Haupteinwand, den Moesveld und de Meester gegen die neue Berechnungsmethode erheben. Sie behaupten nämlich (S. 230ff.), die Methode enthalte eine systematische Willkür und nütze die Beobachtungen nicht gleichmässig aus. Dass in meinem Ansatz zur Schätzung der kinetischen Fehler (bzw. bei Moesveld in ihrer Ausserachtlassung) eine gewisse systematische Willkür zu sehen ist, habe ich schon eingehend behandelt. Diese systematische Willkür beanstanden jedoch Moesveld und de Meester nicht. Sie benutzen vielmehr die rechnerisch sehr einfache, zu genauer Fehlerkritik jedoch ungeeignete Ableitung der neuen Methode, die ich des leichteren Verständnisses wegen ausser der strengen Ableitung nach der Methode der kleinsten Quadrate gegeben habe, zur Herleitung ihres Einwandes, der denn auch bei ihnen nicht irgendwie strenger untersucht wird.

Da wir uns von vornherein an strengere Gesichtspunkte halten wollen, so können wir darauf verzichten, die Herleitung des Einwandes zu wiederholen und uns sofort an seine Besprechung selbst machen. Er ist allerdings bei Moesveld und de Meester nicht ganz klar formuliert, infolge der schon besprochenen mangelhaften Unterscheidung zwischen Beurteilung der Reaktionsordnung und Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten. Folgende beiden Sätze enthalten im wesentlichen den Einwand (S. 231): „Jeder beliebige, nicht geradlinige Verlauf der l-Werte mit der Zeit kann eine Konstante nach" (2) „liefern, falls die ... l-Werte nur auf parallelen Kurven[1]) mit dem richtigen Richtungskoeffizienten liegen." „Man könnte dann also eine periodische Reaktion für eine normal verlaufende nehmen, während in einem konkreten Fall die Genauigkeit von k infolge der willkürlichen Wahl der l-Werte eine geringere sein müsste." Beide Sätze beschäftigen sich in ihrem ersten Teil mit dem geradlinigen Verlauf der l-Werte, also mit der Frage nach der Beurteilung der Reaktionsordnung. Da sowohl bei dem Moesveldschen Verfahren wie bei dem meinigen die Konstante k nur ein einziges Mal direkt aus allen Beobachtungen berechnet wird, so brauchen die l-Werte nicht einmal „auf parallelen Kurven" zu liegen; man erhält vielmehr nach Formel (2) und ebenso nach der entsprechenden Moesveldschen Formel auch bei ganz beliebigen, völlig gesetzlosen l-Werten immer eine bestimmte

[1]) Gemeint sind Gerade.

Zahl für k, immer eine „Konstante". Da es aber immer nur eine Zahl ist, so kann von einer Konstanz hier überhaupt nicht die Rede sein. Es ist eben typisch für beide Verfahren, dass man allein durch Berechnung von k nicht die Möglichkeit hat, zu entscheiden, ob die l-Werte auf einer Geraden liegen oder nicht. Dies zu entscheiden muss MOESVELD seine Beobachtungswerte zurückrechnen und muss ich die l-Werte graphisch gegen die Zeiten auftragen.

Nun spricht aber der zweite Teil der oben angeführten Sätze von einem „richtigen Richtungskoeffizienten" und bezweifelt „in einem konkreten Fall die Genauigkeit von k". Auch nachher heisst es: „Zwar findet man in dieser Weise annähernd den richtigen Wert der Reaktionskonstante". Wenn aber der Reaktionsverlauf nicht geradlinig, sondern etwa periodisch schwankend ist, so ist es sinnlos, von dem richtigen Wert der Reaktionskonstante zu reden. Diese gibt es dann überhaupt nicht. Wenn MOESVELD und DE MEESTER doch einen „richtigen" Reaktionsverlauf voraussetzen, so ist also die angenommene Periodizität in einem konkreten Fall offenbar nicht als neue Art des Reaktionsverlaufes, sondern als Fehlerhaftigkeit der l-Werte aufzufassen. In der Tat würde eine solche periodische Fehlerhaftigkeit der l-Werte ohne Einfluss auf das Resultat sein. Der Einwand und die dazu gezeichnete Figur scheinen mir letzten Endes zu besagen, dass, wenn man in Gleichung (2) die l-Werte periodisch schwanken lassen würde, so dass man z. B. alle l-Werte mit geradem Index um einen beliebig grossen Betrag vergrössern und dafür die l-Werte mit ungeradem Index um den gleichen Betrag verkleinern würde[1]), trotzdem dieselbe Geschwindigkeitskonstante k herauskommt. Dies ist natürlich richtig, da sich ja bei der Summenbildung im Zähler der Gleichung (2) alle diese Vergrösserungen gegen die ebenso häufigen Verkleinerungen herausheben können. Wenn also die Beobachtungsfehler noch so gross sind, sind sie nur periodisch, so ändern sie den Wert für k nicht. Wie soll eine Methode genau sein können, wenn die berechnete Konstante gegen eine so starke Fehlerhaftigkeit im Reaktionsverlauf völlig unempfindlich ist?

Dieser scheinbare Einwand beruht auf einem grundsätzlichen Missverständnis der Anwendung der Fehlerrechnung überhaupt. Man kann bei jedem Ausgleichungsverfahren die Fehler gesetzmässig so

---

[1]) In der Figur MOESVELDS und DE MEESTERS ist die Periode der Schwankung über vier l-Werte verteilt, statt wie hier über zwei.

verteilen, dass das Ergebnis dadurch nicht beeinflusst wird. Das hat aber mit der Genauigkeit des Resultats nichts zu tun. Die Ausgleichungsrechnung setzt vielmehr die Erfüllung der Reaktionsordnung für den Idealfall voraus. Die Abweichungen von diesem Idealfall sind bei der praktischen Messung rein zufälliger Natur und werden in jedem Ausgleichungsverfahren als solche behandelt.

Da diese Aussagen allgemein gelten, so müssen sich auch ohne Schwierigkeiten verschiedene Arten von systematischen Abweichungen angeben lassen, die auf die MOESVELDsche Konstantenberechnung ohne Einfluss sind. In der Tat haben MOESVELD und DE MEESTER nicht bemerkt, dass genau der gleiche Einwand gegen sie selbst erhoben werden kann, dass nämlich genau dieselbe Periodizität, die durch ihre Fig. 1 dargestellt ist, auch auf ihre eigene Konstante ohne Einfluss ist. Nur müsste bei ihnen noch hinzugefügt werden, dass der l-Wert zur Zeit 0 gerade auf einem Maximum oder Minimum der Schwankung liegt[1]). Da die Gleichung MOESVELDS ganz gleich gebaut ist, wie die meinige mit dem einzigen Unterschied, dass die l-Werte noch mit dem zeitlichen Abstand von der Mitte multipliziert sind, so lässt sich auch dort wegen der symmetrischen Anordnung der l-Werte im Zähler bei periodischem Fehlerverlauf zu jedem zu grossen l-Wert ein anderer, ebenso viel zu grosser l-Wert mit umgekehrtem Vorzeichen finden. Beide l-Werte sind mit dem gleichen zeitlichen Abstand multipliziert, und die Abweichungen werden daher in beiden Fällen gleich gross. Sie heben sich, genau so wie in meiner Formel, durch ihr verschiedenes Vorzeichen heraus. Die endgültige Konstante bleibt auch in diesem Falle von einer solchen Periodizität unberührt. Am besten verdeutlicht man sich dies an der Fig. 1 auf S. 232 der MOESVELD-DE MEESTERschen Arbeit.

In Wirklichkeit kann bei MOESVELD so wenig wie bei mir von einer periodisch willkürlichen Auswahl der Beobachtungswerte und einer dadurch bedingten Ungenauigkeit des Ausgleichungsverfahrens die Rede sein. Nur die Beschränkung der Betrachtungen auf meine vereinfachte Ableitung konnten MOESVELD und DE MEESTER zu diesem

---

[1]) Bei dem Einwand gegen mich, muss ebenso noch hinzugefügt werden, dass die Periode der Abweichungen unregelmässig sei und sich zufällig gerade der willkürlichen Zeiteinteilung anpasse. Der durch die MOESVELD und DE MEESTERsche Figur dargestellte Einwand müsste ja sofort versagen, wenn MOESVELD und DE MEESTER nicht auch bei mir fälschlicherweise gleiche Zeiteinteilung vorausgesetzt hätten.

unberechtigten Einwand führen, der sich genau so gut oder schlecht gegen sie selbst kehren lässt.

Wenn schliesslich Moesveld und de Meester (S. 234) aussagen, das Wesentliche ihrer Methode liege darin, dass versucht wurde, sämtliche Beobachtungen völlig auszunutzen, so möchte ich dem gegenüberstellen, dass es nicht nur darauf ankommt, sämtliche Beobachtungen, sondern auch sämtliche Beobachtungsmöglichkeiten auszunutzen. Da nämlich Moesveld und de Meester keine Gewichte einführen können, so versuchen sie, die verschiedene Genauigkeit der einzelnen Beobachtungen dadurch unschädlich zu machen, dass sie nur noch Messungen verwenden, die wenigstens einigermassen gleich genau sind. Dies erreichen sie dadurch, dass sie nur den zeitlich mittleren Teil des Reaktionsverlaufs zur Berechnung heranziehen. Das aber ist gleichbedeutend mit einer willkürlichen und durch nichts gerechtfertigten Einführung von Gewichten. Auf die ungenaueren Werte am Rand der Messung wird dadurch einfach verzichtet, d. h. es wird ihnen das unnötig kleine Gewicht 0 beigelegt. Das bedeutet natürlich eine viel grössere Willkür in der Berücksichtigung des kinetischen Fehlers, als mein Ansatz der proportionalen Abnahme der Gewichte vom zeitlichen Zentrum, der zudem noch in jedem Einzelfall willkürlich abgeändert werden kann. Ich versuchte vielmehr, die Methode so umzubauen, dass sie ohne zu grosse Rechenarbeit möglichst an jeden Fall und jede Beobachtungsmöglichkeit angepasst werden kann.

Zusammenfassung.

In einer früheren Mitteilung ist ein Verfahren zur Berechnung chemischer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten beschrieben worden, das bei gleichen experimentellen Daten erlaubt, die Genauigkeit der Konstanten gegen die alten Methoden auf ein Vielfaches zu steigern, ohne die Rechenarbeit oder die Versuchstechnik zu erschweren. Die Voraussetzungen und Anwendungsmöglichkeiten dieses Verfahrens wurden noch einmal ausführlich erläutert und die Einwände, die von Moesveld und de Meester dagegen erhoben worden sind, als Missverständnis dargetan.

Die Emaniermethode als Mittel zur Untersuchung oberflächenarmer Salze.

Von

Helmut Müller.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Chemisch-radioaktive Abteilung.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 6. 30.)

Die Untersuchung beschäftigt sich mit dem Emaniervermögen einer Anzahl oberflächenarmer Salze unter verschiedenen Bedingungen der Aufbewahrung und Vorbehandlung. Aus dem Betrag der Änderung des Emaniervermögens unter den genannten Bedingungen lassen sich Rückschlüsse machen auf die Oberflächen der untersuchten Stoffe. Im besonderen wurde eine Anzahl wasserhaltiger und wasserfreier Salze (Bariumchlorid und Bariumsulfat), sowie amorphe und kristallisierte Silicate (Gläser und Zeolithe) auf ihr Emaniervermögen und dessen Änderung untersucht.

A. Einleitung.

In einer Reihe von Arbeiten haben O. Hahn und Mitarbeiter über Untersuchungen berichtet, bei denen das Emaniervermögen radioaktiv infizierter Stoffe zum Studium ihrer Oberflächenentwicklung und -änderung herangezogen wurde[1]). Das Emaniervermögen ist dabei definiert als Verhältnis der aus dem Körper ins Freie gelangenden Emanation zu der insgesamt gebildeten Emanation. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit dem Emaniervermögen einer Anzahl oberflächenarmer Salze unter verschiedenen Bedingungen der Aufbewahrung und der Vorbehandlung.

Werden durch diese wechselnden Bedingungen Änderungen an der Oberfläche der betreffenden Substanzen hervorgerufen, dann wird sich dies an dem Emaniervermögen zu erkennen geben; denn das Emaniervermögen ist ein typischer Oberflächeneffekt. Derartige Beeinflussungen der Oberfläche kann man erwarten beim Aufbewahren in verschieden feuchter Luft (hierbei können sich Wasserhäute bilden oder Verwitterungserscheinungen auftreten), ferner beim Abbau gemessener Mengen Wasser bei den wasserhaltigen Verbin-

[1]) O. Hahn, Naturw. 17, 295. 1929. Hierselbst befindet sich auch eine Literaturübersicht über die vorangegangenen Arbeiten.

dungen. Bei stark getrockneten Präparaten kann als störender Effekt eine Adsorption der Emanation an den Oberflächen auftreten, was durch gesonderte Versuche festzustellen ist.

B. Die Darstellung der Präparate.

Das zur Untersuchung geeignete Material ist nicht auf die radioaktiven Substanzen beschränkt. Es ist nur notwendig, in den zur Untersuchung gelangenden beliebigen Stoffen eine winzige Menge eines eine Emanation liefernden Radioelements homogen zu verteilen. Da in den vorliegenden Fällen immer die Radiumemanation als Indicator für die Emanierfähigkeit benutzt wurde, so kamen immer kleine Radiummengen in Frage, die den zu untersuchenden Stoffen zugesetzt werden mussten. Bei den kristallisierenden Salzen, die Mischkristalle mit Radium bilden, geschieht der Einbau durch gemeinsame Ausfällung. Die untersuchten Zeolithe wurden durch Austausch des Alkalis gegen radiumhaltiges Barium gewonnen. Bei den amorphen Gläsern erfolgte die Verteilung des Radiums rein mechanisch durch ausgiebiges Verrühren des Radiumpräparats in der dünnflüssigen Schmelze.

Die zu wählende Radiummenge richtet sich:

1. nach der Empfindlichkeit der Messmethode (siehe Abschn. C),
2. nach dem Emaniervermögen der Substanz,
3. nach der Einwaage der Substanz,
4. nach dem zu erwartenden Verlust des Radiums bei der Herstellung des Präparats (z. B. nicht quantitativer Einbau).

Bei einer Substanzeinwaage von 0·1 bis 0·25 g und einem Emaniervermögen von etwa 1% genügen zum Einbau in 1 g Vorratssubstanz 1·6 bis $3{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ mg *Ra*, was einem Wert von etwa 6 Pfg. entspricht.

a) Barium-(Radium)-Chlorid.

Eine gesättigte $BaCl_2$-Lösung wurde bei Gegenwart von Radiumsalz mit konzentrierter Salzsäure ausgefällt. Die Kristalle von $BaCl_2.2H_2O$ wurden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Sie trockneten an der gewöhnlichen Luft oder in einem Exsiccator, dessen Luftfeuchtigkeit (durch Beschickung mit verdünnter H_2SO_4) etwa 83% Sättigung entsprach. Die im Präparat enthaltene Gesamtmenge des Radiums wurde nach dem Auflösen einer kleinen Probe mit Hilfe einer Standardlösung in relativen Einheiten bestimmt (siehe unten).

b) Barium-(Radium)-Sulfat.

Eine $BaCl_2$-Lösung wurde bei Gegenwart von *Ra*-Salz mit Schwefelsäure im Überschuss gefällt. Der Niederschlag von Ra-$BaSO_4$ wurde mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Da die Fällung quantitativ ist, ist die Radiummenge

bekannt, wenn der zu fällenden Lösung eine Radiumlösung von bekanntem Gehalt zugesetzt wurde. Im anderen Falle wurde die eingebaute Radiummenge nach Aufschliessen einer bekannten Einwaage des Sulfats mit Soda und Überführen des Carbonats in das Chlorid, das zur Herstellung einer Standardlösung benutzt wurde, bestimmt.

c) Barium-(Radium)-Glas.

Die Mengenverhältnisse bei der Darstellung des Glases entsprachen der BENRATHschen Formel $Na_2O.BaO.6SiO_2$. Als Schmelzmaterial wurde benutzt:

1. Zur Einführung des Alkalis und der Hälfte der Kieselsäure ein Glaspulver $Na_2O.3SiO_2$.
2. Zur Einführung der restlichen Kieselsäure Dörentruper Quarzsand.
3. Radiumhaltiges Bariumcarbonat.

Die Schmelze wurde in einem Platintiegel im elektrischen Tiegelofen bei etwa 1350° bis 1400° C ausgeführt. Das geschmolzene Material wurde dann in eine Platinschale ausgegossen. Das an den Tiegelwandungen haftende Glas wurde durch Abschrecken weitgehend abgelöst und nach dem Feinpulvern wieder eingeschmolzen. Diese Operation wurde zweimal wiederholt, so dass die Gleichmässigkeit des Glases sicher erreicht wurde[1]). Das erhaltene Glas wurde zerkleinert und durch fraktioniertes Absieben eine Korngrösse von 130 μ Kantenlänge hergestellt[2]).

Zur Ermittlung des genauen Radiumgehalts des Glases wurde ein kleiner Teil davon mit HF und H_2SO_4 abgeraucht, das $BaSO_4$ mit Soda-Pottasche aufgeschlossen, das Carbonat in HCl gelöst und die Lösung als Standard für die Bestimmung des Emaniervermögens der festen Proben verwendet. Der gleichzeitig ermittelte BaO-Gehalt ergab sich bei zwei Bestimmungen zu 26·02 und 26·20% BaO gegenüber einem von 26·58% aus der Formel berechneten Gehalt.

d) Radiumhaltiges Jenaer Glas.

Ein Jenaer Glas-Rohr (mit rotem Strich, von der Firma Schott u. Gen., Jena, Bezugsjahr 1928) wurde gepulvert (25·5 g), mit 35·4 mg Ra-$BaCO_3$ (enthaltend etwa 0·12 mg Ra) in einer Reibschale gemischt und dann eingeschmolzen. Die Schmelze wurde bei 1520° C ausgeführt und durch Umrühren Sorge getragen, dass eine gleichmässige Verteilung stattfand. Die Schmelze war vollkommen blasenfrei und wurde dann abgeschreckt.

Das Glas wurde zerkleinert, abgesiebt und dadurch eine Korngrösse wie oben abgetrennt. Der Gehalt an BaO berechnete sich aus dem Einsatz zu 0·097% BaO.

---

[1]) Dieses Bariumglas sowie das weiter unten untersuchte radiumhaltige Jenaer Glas wurde im Kaiser Wilhelm-Institut für Silicatforschung von Herrn Dr. HEINRICHS und von Fräulein Dipl.-Ing. KRAFT hergestellt, wofür den Genannten sowie auch Herrn Prof. EITEL hier mein bester Dank ausgesprochen sei.

[2]) Als Siebe wurden (hier wie im Falle des Jenaer Glases und der Zeolithe) Bronzedrahtnetze benutzt, deren Maschenweite unter dem Mikroskop ausgemessen wurde. Das gröbere von diesen hatte eine solche von 170 μ^2, das feinere von 90 μ^2. Für die Korngrösse der Pulver wurde mit dem Mittelwert gerechnet — bei Annahme von Würfelform 130 μ^3 —, was natürlich nur sehr angenähert richtig ist.

e) *Ba-Ra*-Zeolithe (Chabasit und Heulandit).

Es wurde Chabasit aus Rübendörfel in Böhmen und ein Heulandit von Teigarhorn in Island verwendet. Beide Mineralien lagen in besonders reiner Form und in grossen Kristallen vor, die leicht vom Muttergestein befreit werden konnten. Sie wurden zerkleinert und in der mittleren Korngrösse von 130 μ^3 gewonnen.

Aus diesen natürlichen Zeolithen wurde ein aktiver *Ba*-Chabasit bzw. *Ba*-Heulandit durch Basenaustausch dargestellt, wobei der Zeolith auf dem Wasserbad mit einer neutralen radiumhaltigen $BaCl_2$-Lösung behandelt wurde.

Durch orientierende Vorversuche, bei denen das Radiumisotop *Th* X als Indicator zur Verwendung kam, wurde festgestellt, welche Radiummenge und welche Konzentration der $BaCl_2$-Lösung für die Aktivierung anzuwenden sei. Die Versuche wurden für Chabasit und Heulandit parallel durchgeführt. Das Ergebnis dieser Versuche lässt sich dahin zusammenfassen, dass das im natürlichen Chabasit enthaltene Alkali und Erdalkali leicht gegen $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Ra^{\cdot\cdot}$ umgetauscht wird, und dass der $Ra^{\cdot\cdot}$-Eintausch mit abnehmender Konzentration der $BaCl_2$-Lösung prozentual anstieg, dass ferner beim Heulandit der $Ba^{\cdot\cdot}$-Eintausch und damit auch der $Ra^{\cdot\cdot}$-Eintausch unter sonst gleichen Bedingungen bedeutend geringer ist.

Der bei diesen Versuchen erhaltene *Ba*-Chabasit enthielt 21·09% *BaO* und 17·95% H_2O[1]), der *Ba*-Heulandit enthielt 4·53% *BaO* und 15·97% H_2O[2]).

Die endgültige Aktivierung der Zeolithe (Chabasit und Heulandit) mit Radium wurde in gleicher Weise wie in den Vorversuchen durchgeführt. Es wurde *Th*X als Indicator für das gleichzeitig zugesetzte Radium verwandt, um nach Beendigung des Versuchs ein Mass für den Radiumeintausch zu besitzen[3]). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

	Einwaage in Gramm	*BaO* in Mol/Liter	Dauer der Erhitzung in Std.	*Th*X + *Ra* im Zeolith in Prozent
Chabasit . .	2·8925	0·16	119	78·9
Heulandit. .	2·8433	0·16	119	16·4

Über die Analysen der Zeolithe vor und nach der Aktivierung mit *Ra* vergleiche man Tabelle 2. Aus der Tabelle 3 ist dann zu ersehen[4]), dass nach dem Basenaustausch am Charakter der Zeolithe sich nichts geändert hatte.

---

[1]) Vgl. Dölter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. II, 3, S. 117. Leipzig 1921. Für künstliche *Ba*-Chabasite wurden folgende Werte angegeben: *BaO* 23·89%, H_2O 17·88%, *BaO* 25·33%, H_2O 16·82%. [2]) Vgl. Dölter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. II, 3, S. 176. Für natürliche *Ba*-Heulandite wird folgende Zusammensetzung angegeben: 2·55% *BaO*, 3·61% *CaO*, 3·27% Na_2O, 17·05% H_2O. [3]) Die Verwendung eines starken, aktiven *Th*X-Präparats als Indicator für das Radium hat den Vorteil, dass sich der Einbau des Radiums in den Zeolith mit Hilfe der durchdringenden γ-Strahlen der *Th*X-Zerfallsprodukte sehr leicht verfolgen lässt. [4]) Die Zahlen der Tabelle 3 geben die Molverhältnisse auf Grund der in der Tabelle 2 mitgeteilten Analysenzahlen wieder. Bei der Umrechnung wurde der SiO_2-Gehalt des Chabasits auf 5·00 Mole, der des Heulandits auf 6·00 Mole festgesetzt.

Tabelle 2.

	Chabasit vor der Aktivierung in Prozent	Chabasit nach der Aktivierung in Prozent	Heulandit vor der Aktivierung in Prozent	Heulandit nach der Aktivierung in Prozent
SiO_2	48·20	46·07	58·04	57·82
Al_2O_3	19·18	17·79	17·32	16·57
CaO	9·30	5·49	7·80	7·81
BaO	—	9·65	—	1·79
H_2O	21·34	20·52	16·10	16·06

Tabelle 3.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO[1]	CaO	BaO	H_2O
Chabasit						
vorher	5·00	1·0	(1·0)	1·0	—	7·2
nachher	5·00	1·13	(1·05)	0·64	0·41	7·4
Heulandit						
vorher	6·00	1·06	(0·86)	0·86	—	5·57
nachher	6·00	1·01	(0.94)	0·87	0·07	5·69

f) Durch Abbau des Wassers aus dem $BaCl_2 . 2\,H_2O$, dem Chabasit und dem Heulandit

wurden Präparate gewonnen, die eine geringere, aber bestimmte Konzentration des Wassers im Bodenkörper besassen. Der Wasserabbau fand in einem Tensieudiometer nach Hüttig[2]) statt; die Wassermenge wurde volumetrisch bestimmt und durch Wägung und Analyse kontrolliert. Es wurden folgende Präparate dargestellt:

Tabelle 4.

	H_2O in Mole	Maximale Abbautemperatur[3]) in Grad
$BaCl_2$	2·0	—
	1·79	56
	1·29	56
	0·73	78
	0·23	78
	0·0	100 u. 183

---

[1]) Der BaO-Gehalt wurde umgerechnet auf Mole CaO. [2]) G. F. Hüttig, Z. anorg. Ch. **114**, 161. 1920. [3]) Die Temperaturen der Vorbehandlung sind deshalb besonders mitgeteilt, um Anhaltspunkte für die mögliche Strukturbeeinflussung zu geben. Es handelt sich nicht um Gleichgewichtstemperaturen.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

	H_2O in Mole	Maximale Abbautemperatur in Grad
Chabasit	7·40	—
	6·13	70
	4·31	190
	3·28	250
	1·85	350
	0·09	400
Heulandit	5·70	—
	4·31	100
	3·24	150
	2·34	225
	1·82	320
	0·55	400

C. Die Messmethodik

ergab sich daraus, dass Radium zum Einbau in die zu untersuchenden Substanzen benutzt und die entstandene Radiumemanation zur Messung gebracht wurde. Das geschah in allen Fällen prinzipiell so, dass die die Emanation enthaltende Luft in ein evakuiertes Emanationselektroskop eingesaugt und nach Erreichung des Gleichgewichts mit ihrem aktiven Niederschlag (nach 3 bis $3^1/_2$ Stunden) gemessen wurde.

Zum Vergleich bzw. zur Messung des Gesamtradiumgehalts eines Präparats (zunächst in relativen Einheiten) dienten Standardlösungen. Diese konnten entweder durch Auflösen des Salzes direkt oder (wie bei den Silicaten und beim $BaSO_4$) nach Aufschliessen des Präparats und Überführung in Lösung erhalten werden.

Zur Aufbewahrung dieser Lösungen dienten Gefässe in Form von Waschflaschen[1]), deren Zu- und Ableitungsrohre zu einer Kapillare ausgezogen und dann abgeschmolzen wurden. Bei der Überführung der Emanation zur Messung wurde das Ableitungsrohr der Waschflasche mit dem Elektroskop, das Zuleitungsrohr mit einem Glashahn verbunden. Die Spitzen wurden unter den Gummischlauchverbindungen abgebrochen, und dann durch wechselweises Evakuieren und Lufteinlassen die emanationshaltige Luft in das Elektroskop ein-

[1]) Curie, Radioaktivität, Bd. 1, S. 279. Leipzig 1912.

gesaugt. Hierbei trug man durch Erwärmen der Lösung dafür Sorge, dass die Emanation vollkommen übergeführt wurde. Um die relativen Aktivitätseinheiten auf absolute umrechnen zu können, benutzte man eine Standardlösung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, die $4{\cdot}03 \cdot 10^{-9}$ g Radium enthielt und auf die gleiche oben beschriebene Weise gemessen wurde[1]). Wenn es sich jedoch nur um die Bestimmung des Emaniervermögens handelt, ist eine Umrechnung auf absolute Einheiten überflüssig.

Die Messgenauigkeit der Aktivitätsmessung im Elektroskop beträgt etwa 1%, und die Messwerte mit verschiedenen Präparaten sind innerhalb weniger Prozent reproduzierbar, wenn während der Überführung der Emanation in das Elektroskop sich an der Substanz nichts ändert, vor allem, wenn keinerlei Adsorption der Emanation an dem Präparat statthat. In den wenigen Fällen, wo man mit einer Adsorption zu rechnen hat, wird besonders darauf hingewiesen.

D. Die Emanierfähigkeit in feuchter Luft.

Zur Untersuchung der Präparate in verschieden feuchter Luft bediente man sich eines Geräts, das in der Fig. 1 wiedergegeben ist. In *P* befindet sich das Präparat und in dem kugeligen Teil *F* etwa 5 cm³ Schwefelsäure bestimmter Konzentration zur Herstellung des gewünschten Feuchtigkeitsgehalts der Luft. Die Rohrenden werden zu Kapillaren ausgezogen und abgeschmolzen. Die Überführung der emanationshaltigen Luft geschah in der gleichen Weise, wie sie oben für die Wasserflaschen beschrieben wurde. Zum Schluss liess man die Luft in einem kontinuierlichen Strom eintreten. Die Schwefelsäure im Kölbchen wurde mit heissem Wasser erwärmt, um die darin gelöste Emanation zu vertreiben.

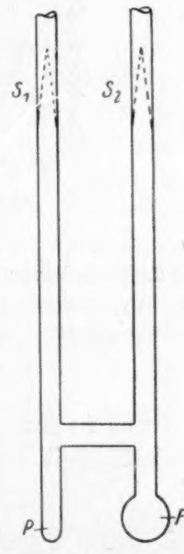


Fig. 1. Doppelrohre zur Aufbewahrung der Präparate in feuchter Luft bis zur Messung des Emaniervermögens.

Die Tension des Wasserdampfes und die relative Feuchtigkeit der Luft über den verwendeten Schwefelsäuren waren folgende:

[1]) Die verwendeten Emanationselektroskope zeigten beim Abfall über 10 Teilstriche für diese $4 \cdot 10^{-9}$ g *Ra* im radioaktiven Gleichgewicht 200 bis 250 Aktivitätseinheiten.

p_{H_2O} (für $t = 20°$)	Sättigungsgrad in Prozent
14·6	83·4
8·5	48·6
5·8	33·1
3·0	17·1
1·5	8·6
0·5	2·9
0·0	0·0

a) *Ra-BaCl$_2$.2 H$_2$O.*

Die Ergebnisse sind unter Verzicht der tabellarischen Wiedergabe[1]) in der Fig. 2 veranschaulicht. Es wurden bei den Messungen drei verschiedene Präparate benutzt; die Ergebnisse unterscheiden

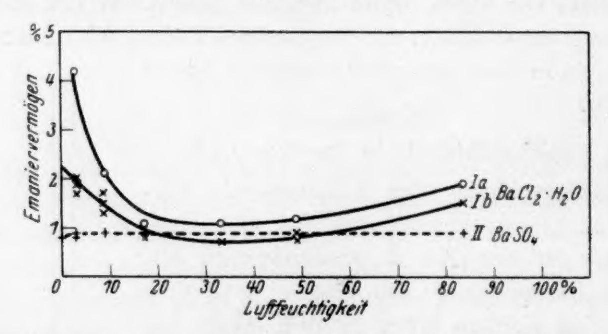


Fig. 2. Emaniervermögen von $Ra\text{-}BaCl_2.2H_2O$ und $Ra\text{-}BaSO_4$ nach Aufbewahrung in verschieden feuchter Luft. $BaCl_2.2H_2O$: Kurve *Ia*, Messungen nach kurzer Aufbewahrungszeit (1 Monat). Kurve *Ib*, Messungen nach langer Aufbewahrungszeit (4 bis 8 Monate). $BaSO_4$: Kurve *II*.

sich nur in ihren Absolutwerten. Dieses mag in der Oberflächenbeschaffenheit von Präparaten verschiedener Herstellung begründet sein. Während das Emaniervermögen des einen Präparats nur nach Aufbewahrung in trockener Luft bestimmt wurde, erhielt man bei den zwei anderen den gleichen Gang des Emaniervermögens in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit. Der Übersichtlichkeit wegen sind nur die für das eine Präparat erhaltenen Werte graphisch dargestellt.

Das verhältnismässig starke Ansteigen des Emaniervermögens unterhalb 17% Luftfeuchtigkeit hat seinen Grund darin, dass die

[1]) Dieses gilt auch für die anderen in dieser Arbeit mitgeteilten Resultate.

Wasserdampftension der Schwefelsäure niedriger ist, als die des $BaCl_2 . 2H_2O$[1]). Nach BAXTER und COOPER[2]) beträgt die Wasserdampftension des $BaCl_2 . 2H_2O$ bei 20° C 4·04 mm *Hg* (intrapolierter Wert). Bei Luftfeuchtigkeitsgehalten zwischen 0 und 17% wird Wasser abgebaut, wodurch — und das gilt wohl insbesondere für die nach kurzer Zeit gemessenen Werte — Emanation mit dem Wasser aus dem Kristall heraustritt, und ein relativ hohes Emaniervermögen gefunden wird. Bei langer Trocknung geht das Emaniervermögen zurück, ist aber immer noch höher als im wasserhaltigeren Kristall. Dies lässt darauf schliessen, dass beim Wasserabbau — zumal bei der niedrigen Temperatur — das Kristallgitter weitgehend erhalten bleibt, so dass auf diese Weise eine etwas grössere Oberfläche entsteht, die die Ursache für das höhere Emaniervermögen ist. Über die Konzentration des Wassers im $BaCl_2$ kann hier nichts ausgesagt werden, da der Abbau nicht durch Wägung kontrolliert wurde[3]). Zur Deutung des Anstiegs des Emaniervermögens des nicht abgebauten $BaCl_2 . 2H_2O$ bei höherer Luftfeuchtigkeit kann man sich vorstellen, dass sich auf den Kristalloberflächen[4]) Wasserhäute bilden, wohl auch noch von der Darstellung der Präparate her vorhanden sind. In der Wasserhaut würde sich an der Oberfläche liegendes *Ba* und *Ra* lösen. Die gefundene Emanation stammt dann erstens von in der Wasserhaut gelöstem *Ra*, zweitens aus der darunterliegenden festen Kristalloberfläche. Die von hier abgegebene Emanation kann leicht durch die Wasserhaut hindurchdiffundieren. Die im nächsten Abschnitt beschriebenen Versuche zeigen, dass die mit der Wasserhautbildung verbundene erhöhte Emanierfähigkeit bei schwerlöslichen Verbindungen nicht auftritt, weil die geringe Wasserhaut nicht genügend Moleküle zu lösen vermag. Ob mit der Wasserhautbildung und der damit verbundenen Möglichkeit der Umkristallisation auch das Zurückgehen des Emaniervermögens bei langer Aufbewahrungsdauer zusammenhängt, kann aus den Ergebnissen dieser Arbeit nicht einwandfrei geschlossen werden.

---

[1]) FROWEIN, Z. physikal. Ch. **1**, 5. 1887. H. W. FOOTE und S. R. SCHOLES, J. Am. chem. Soc. **33**, 1309. 1911. J. R. PARTINGTON, J. chem. Soc. London **99**, 466. 1911. R. E. WILSON, J. Am. chem. Soc. **43**, 704. 1921. W. C. SCHUMB, J. Am. chem. Soc. **45**, 342. 1923. [2]) G. P. BAXTER und W. C. COOPER jr., J. Am. chem. Soc. **46**, 923. 1924. [3]) Die Messungen an abgebauten Präparaten mit definiertem Wassergehalt werden weiter unten mitgeteilt. [4]) Hier sind unter „Kristalloberflächen" auch Risse und Spalten im Kristall zu verstehen.

Zusammenfassend sei festgestellt:

1. Das Emaniervermögen der untersuchten $BaCl_2.2H_2O$-Kristalle beträgt rund 0·7% in Luft von etwa 30 bis 40% Feuchtigkeit.

2. Bei grösserer Luftfeuchtigkeit verursachen die sich bildenden Wasserhäute ein grösseres Emaniervermögen.

3. Bei geringerer Luftfeuchtigkeit wird Wasser aus dem Kristall abgebaut, wodurch ebenfalls das Emaniervermögen steigt.

4. Kristalle verschiedener Herkunft gaben etwas verschiedenes Emaniervermögen.

5. Die Kristalle zeigten bei längerer Aufbewahrungsdauer eine geringe Abnahme des Emaniervermögens.

b) Ra-$BaSO_4$.

Die Versuchsergebnisse sind ebenfalls in der Fig. 2 wiedergegeben. Das Emaniervermögen in Luft verschiedener Feuchtigkeit ist nahezu konstant. In trockener Luft ist das Emaniervermögen 0·1% geringer, was auf eine geringe Adsorption in der Radiumemanation an den Kristallen schliessen liesse. Wasserhäute haben bei dem schwerlöslichen $BaSO_4$ keinen Einfluss auf das Emaniervermögen. Alterung, wie bei dem $BaCl_2.2H_2O$, wurde nicht beobachtet. Der Absolutwert des Emaniervermögens ist aber recht hoch. Die Erklärung hierfür liegt in der Korngrösse der Kristalle. Diese ist beim $BaSO_4$ sehr viel kleiner als beim $BaCl_2.2H_2O$, so dass mehr Ra-Atome an der Oberfläche liegen. Bei dem mehr vorläufigen Charakter der bisherigen Versuche soll auf die Möglichkeiten, Oberflächenbestimmungen an Kristallpulvern nach der Emaniermethode durchzuführen, hier nicht eingegangen werden[1]).

c) Radioaktive Gläser (*Ra-Ba*-Glas und *Ra*-Jenaer Glas).

Gläser werden nach ihrer chemischen Widerstandsfähigkeit unterschieden[2]). Ihre Auslaugbarkeit hängt vom Alter, der Oberfläche und von ihrer Zusammensetzung ab. Die in dem Glas vorhandenen Oxyde können in Hydroxyde übergeführt (Hydratation) oder die

---

[1]) Vgl. hierzu O. Hahn, Ber. Berl. Akad. **26**, 535. 1929. Herr Prof. Hahn machte freundlicherweise darauf aufmerksam, dass die in der zitierten Mitteilung berechneten Oberflächengrössen, die sowieso nur ungefähre Vergleichswerte entsprechend den vereinfachenden Annahmen darstellen (vgl. S. 259, Anm. 2), noch einer wesentlichen Ergänzung unter Berücksichtigung des radioaktiven Rückstosses bedürfen. [2]) Siehe die Methoden der Glasuntersuchung Dralle-Keppeler, Die Glasfabrikation. Oldenbourg, München und Berlin 1926.

Silicate gespalten werden (Hydrolyse). In beiden Fällen entstehen mehr oder weniger lösliche Hydrate der Oxyde; von diesen wird die Auslaugbarkeit eines Glases und deren Geschwindigkeit bestimmt. Systematische Untersuchungen über die Abhängigkeit der relativen Angreifbarkeit eines Glases von seiner chemischen Zusammensetzung findet man bei J. ENSS[1]). Nach seiner Übersicht ist die Angreifbarkeit des Bariumglases recht beträchtlich im Vergleich zu dem entsprechenden Kalkglas. Zinkoxyd- und Tonerdegläser, also auch das sogenannte Jenaer Glas, sind noch beständiger als Kalkgläser.

Im folgenden sollte nun geprüft werden, ob das Verhalten verschieden widerstandsfähiger Gläser auch an ihrer Emanierfähigkeit zu erkennen ist. Als Beispiele wurden Barium- und Jenaer Glas gewählt, deren Herstellung bzw. Aktivierung mit Radium weiter oben beschrieben worden ist[2]).

Bariumglas. Eine Anzahl Proben gleicher Korngrösse radiumhaltigen Bariumglases wurden in Luft bei verschiedenen Feuchtigkeitsgraden aufbewahrt und ihr Emaniervermögen nach bestimmten Zeiten ermittelt. Die Ergebnisse der Messungen sind in der Fig. 3 dargestellt. Es zeigte sich mit Hilfe dieser Methode bei hohem Feuchtigkeitsgehalt der Luft eine sehr geringe Widerstandsfähigkeit dieses Glases.

Das Glas der einen Versuchsreihe (Kurve *I*) war vor der Einwaage in die zur Aufbewahrung dienenden Doppelrohre mehrere Wochen in einem Exsiccator bei 83% Luftfeuchtigkeit aufgehoben worden. Es zeigte, in verschieden feuchter Luft aufgehoben, durchweg ein hohes Emaniervermögen von etwa 0·9%, als nach kurzer Zeit (1 Monat) gemessen wurde. In trockener Luft fiel das Emaniervermögen bis auf 0·2%.

In einer zweiten Versuchsreihe (Kurve *II*) wurde lufttrockenes Glas (etwa 50% Feuchtigkeit) eingewogen. Es zeigte unter den gleichen Bedingungen, wie die obigen Proben aufbewahrt, das viel geringere Emaniervermögen von 0·1 bis 0·3%.

Bei Wiederholung der Bestimmungen nach 1 Jahr wurde für beide Versuchsreihen das gleiche Emaniervermögen gefunden (Kurve *III*). Hierbei war also in Luft bis zu 50% Feuchtigkeitsgehalt die Oberfläche des „feucht" eingewogenen Glases (vgl. Kurve *I*) ausgetrocknet, dadurch, dass sich während der langen Aufbewahrungszeit das „Trock-

---

[1]) J. ENSS, Glastechn. Ber. 5, 449 bis 476, 509 bis 520. 1927/28. [2]) Ein Auszug aus diesen Versuchen befindet sich in einer gemeinsam mit O. HAHN veröffentlichten Mitteilung (Glastechn. Ber. 7, 380. 1929).

nungsgleichgewicht" eingestellt hatte, und damit war auch das Emaniervermögen gesunken. Das Emaniervermögen des lufttrocken eingewogenen Glases war unverändert geblieben (vgl. Kurve *II*). Bei höherer Luftfeuchtigkeit war das Emaniervermögen in beiden Fällen gestiegen, bei 83 % Feuchtigkeit sogar auf mehrere Prozent (Kurve $III_{a,b}$). Durch eine Analyse wurde dieses Ergebnis verständlich gemacht. Es wurde durch Verglühen zweier Proben der Wassergehalt bestimmt. Der Glühverlust ordnete sich dem Emaniervermögen zu. Somit findet

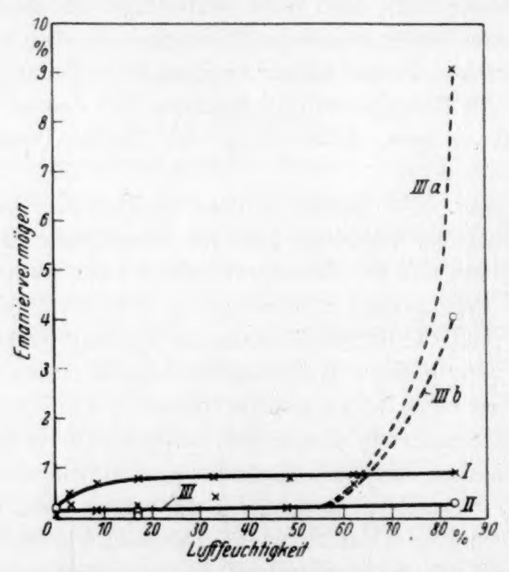


Fig. 3. Emaniervermögen von *Ra-Ba*-Glas nach Aufbewahrung in verschieden feuchter Luft. ×× = Kurve *I*, ○○ = Kurve *II*, Werte nach einer Aufbewahrungszeit von 1 Monat. ×× und ○○ = Kurve *III*, Werte nach einer Aufbewahrungszeit von 12 Monaten.

das hohe Emaniervermögen seine Erklärung dadurch, dass infolge der Wasseraufnahme die Glasoberfläche aufgequollen war.

Man fand die obigen Ergebnisse bestätigt, als einige Glasproben, die bisher trocken aufbewahrt waren, in eine Atmosphäre von 83 % Luftfeuchtigkeit bzw. eine solche von 100 % gebracht wurden. Nach 2 Monaten war das Emaniervermögen beträchtlich gestiegen und erreichte bei 100 % Luftfeuchtigkeit naturgemäss höhere Werte[1]). Die Wasser-

[1]) Bei Verwendung von Wasser ist wegen der Schwankungen der Zimmertemperatur eine Kondensation von H_2O auf der Substanz möglich.

aufnahme durch das Bariumglas ist zeitabhängig. Die Fortsetzung der Messungen ergab ein weiteres Ansteigen des Emaniervermögens[1]).

Jenaer Glas. Zum Vergleich mit dem wenig widerstandsfähigen Bariumglas diente das radiumhaltige Jenaer Glas. Sein Emaniervermögen ist in feuchter Luft geringer als das des Bariumglases (0·09 %). Über die beobachtete Zeit von 125 Tagen ist der Wert konstant geblieben[2]). In trockener Luft geht das Emaniervermögen etwas zurück, was vielleicht durch eine geringe Adsorption der Radiumemanation zu erklären ist (Tabelle 5).

Man erkennt aus den Ergebnissen, dass man auch mittels des Emaniervermögens die verschiedene Widerstandsfähigkeit der untersuchten Glassorten deutlich demonstrieren kann.

Tabelle 5.

Rohr Nr.	Zeit seit Einwaage in Tagen	Luftfeuchtigkeit in Prozent	Emaniervermögen in Prozent
280	35	83·4	0·09
	125	83·4	0·09
281	36	83·4	0·09
282	38	0·0	0·07
283	39	0·0	0·06

d) *Ra-Ba*-Chabasit.

Die Zeolithe ändern ihren Wassergehalt leicht mit dem der umgebenden Luft[3]). Werden sie in trockener Luft aufbewahrt, so wird Wasser abgegeben. Bei dem radiumhaltigen Chabasit machte sich diese langsame Wasserabgabe beim Trocknen dadurch bemerkbar, dass ein bei 2·9 % Luftfeuchtigkeit kurze Zeit aufbewahrter Chabasit höher emanierte, als dem sich erst nach längerer Zeit einstellenden „Trocknungsgleichgewicht" entsprach. Die Emanierwerte für verschiedene Trocknungszustände im Gleichgewicht sind in der Fig. 4 wiedergegeben.

In trockener Luft bleibt das Emaniervermögen des Chabasits gegenüber den Werten in feuchter Luft zurück[4]). Durch den bei der

[1]) O. Hahn und H. Müller, Glastechn. Ber. 7, 382, Fig. 1. 1929. [2]) Über weitere Messungen vgl. Glastechn. Ber., loc. cit. [3]) Vgl. V. Rothmund, Z. Elektrochem. 32, 367. 1926. Dort befindet sich auch eine Literaturzusammenstellung über die Zeolithe. [4]) Dieser Rückgang des Emaniervermögens wurde auch beobachtet, als ursprünglich bei 62 % Luftfeuchtigkeit aufgehobener Chabasit lange Zeit trocken aufgehoben wurde, andererseits zeigte ein ursprünglich trocken aufgehobener Chabasit bei 83 % Luftfeuchtigkeit das hohe Emaniervermögen von 42 %. Es handelt sich um durchaus reversible Vorgänge.

Trocknung eingetretenen Wasserverlust des Chabasits wächst bekanntlich seine Adsorptionsfähigkeit, so dass die Emanation zu einem Teil adsorbiert bleibt.

Von vornherein ist es nicht möglich, bei der Bestimmung des Emaniervermögens einer Substanz Aufschluss zu erhalten, wieviel der gesamten produzierten Emanationsmenge an der Trägersubstanz festgehalten wird. Bei fortschreitender Entwässerung des Chabasits kommt man in das Gebiet, wo seine Adsorptionsfähigkeit die freiwillige Diffusion in den Luftraum stört und schliesslich ganz unterbindet. Dass dieses tatsächlich zutrifft, wurde später experimentell bewiesen (S. 275).

Das Emaniervermögen des durch Trocknungseinflüsse nicht veränderten Chabasits mit 42% ist im Verhältnis zu dem der gewöhn-

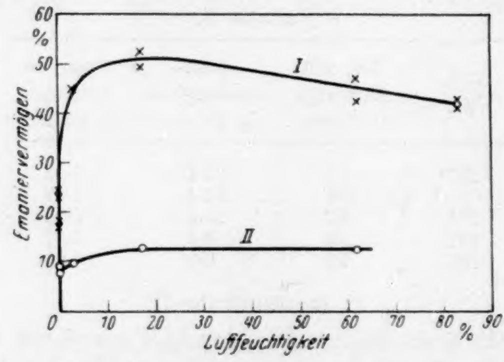


Fig. 4. Emaniervermögen von *Ra*-Chabasit und *Ra*-Heulandit nach Aufbewahrung in verschieden feuchter Luft. Kurve *I* = Chabasit. Kurve *II* = Heulandit.

lichen kristallisierten Salze ausserordentlich hoch und lässt darauf schliessen, dass auch der Chabasit mit maximalem H_2O-Gehalt eine recht grosse wirksame Oberfläche besitzt. Das bei der Herstellung der Präparate beobachtete gute Umtauschvermögen des Chabasits im Vergleich zum Heulandit (vgl. Tabelle 1 bis 3), der auch viel weniger als ersterer emaniert (siehe unten), hängt vermutlich mit der verschiedenen Oberflächenausbildung der beiden Zeolithe zusammen.

e) *Ra-Ba*-Heulandit.

Heulandit besitzt ein geringeres Emaniervermögen als der oben untersuchte Chabasit (Fig. 4). In trockener Luft zeigt er nicht ein derartig ausgeprägtes Adsorptionsvermögen wie der Chabasit, doch ist das auch eine Frage der langsameren Einstellung des Gleichgewichts der Entwässerung.

Zusammenfassend lässt sich auf Grund der bisherigen Befunde sagen, dass man aus den Messungen der Emanierfähigkeit kristallisierter Salze, wie $BaCl_2 . 2H_2O$ und $BaSO_4$ einerseits und der der Zeolithe andererseits, mit grosser Eindringlichkeit den prinzipiellen Unterschied in der inneren Oberflächenentwicklung dieser beiden Körperklassen erkennt. Einem Emaniervermögen von 12 bis 40% bei den Zeolithen stehen bei der gleichen Korngrösse der untersuchten Stoffe Werte von Bruchteilen eines Prozents bei den typischen Salzen gegenüber.

E. Die Abhängigkeit des Emaniervermögens von der Konzentration des Wassers in den Hydraten.

Bei der Trocknung über Schwefelsäure wurde die aus dem Bodenkörper abgegebene Menge Wasser nicht durch Wägung bestimmt. Es wurden durch Abbau des Wassers im Tensieudiometer Präparate von bestimmter Wasserkonzentration im Bodenkörper hergestellt, und in Gefässe von der Art eingewogen, wie sie in Fig. 5 gezeigt werden.

Die Substanz wurde durch T eingefüllt und befand sich bei S. Nach dem Evakuieren mit der Volmer-Pumpe bis auf einen Druck $< 0{\cdot}1$ mm Hg wurde bei A abgeschmolzen, Z ist eine eingeschmolzene verschlossene Kapillare, die mit dem Eisenkern K zertrümmert werden konnte. Die Röhrchen blieben zunächst stehen, bis sich das radioaktive Gleichgewicht eingestellt hatte (4 Wochen) und wurden dann gemessen.

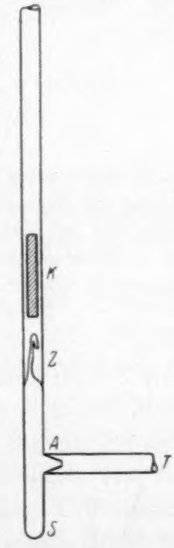


Fig. 5. Röhrchen mit Zertrümmerungsventil zur Aufbewahrung von Präparaten nach teilweisem Abbau von Hydrat-Wasser.

Es wurde der Eisenkern K eingelegt, ein Glashahn mit Schliff angesetzt und der Raum zwischen Glashahn und Z vollkommen evakuiert. Darauf konnte die Glasspitze mit dem Eisenkern K zerschlagen werden. Das Substanzrohr mit Hahn wurde mit dem Tensimeter verbunden, das dazu diente, um festzustellen, ob unter den Versuchsbedingungen, besonders bei erhöhten Temperaturen, noch eine merkliche Dissoziation des Bodenkörpers stattgefunden hatte. Wie die Beobachtungen ergaben, trat eine Verschleierung der Emanierwerte durch aus den Präparaten herausdestillierendes Wasser in diesen Fällen nicht ein.

Zur Erhitzung dienten Siedebäder mit geeigneten Siedeflüssigkeiten, das Erhitzen dauerte 15 bis 20 Stunden, welche Zeit nach den Erfahrungen von Kolowrat[1]) für die Erzielung des Verteilungsgleichgewichts der Emanation zwischen Bodenkörper und Gasphase genügen dürfte.

Um die von der Substanz abgegebene Emanationsmenge zur Messung zu bringen, wurde sie mit Luft im Unterdruck in eine von der Apparatur abnehmbare Flasche *F* übergeführt (Fig. 6). Hierzu wurde durch den Hahn *V* trockene Luft in das Tensimeter (Volumen

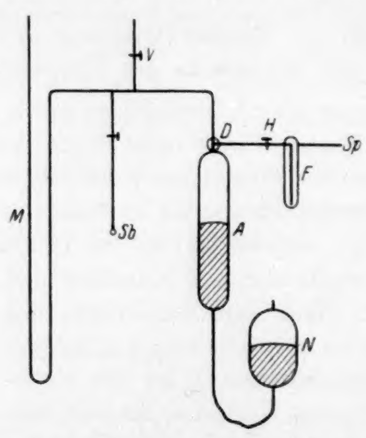


Fig. 6. Schema des Tensieudiometers zur Öffnung der Röhrchen (Fig. 5) und Überführung der Emanation in eine abnehmbare Flasche. *M* = Manometer. *Sb* = Substanzgefäss mit Hahn (Röhrchen Fig. 5). *V* = Hahn zum Vakuum und Lufteinlass. *A* = Ausgleichgefäss. *D* = Dreiwegehahn. *F* = Abnehmbare Flasche, in die die Emanation übergeführt wird. *Sp* = Abgeschmolzene Spitze. *N* = Niveaugefäss zum Heben und Senken des Quecksilbers in *A*.

etwa 100 cm^3) eingelassen, so dass ein Druck von etwa 300 mm entstand. Durch Ausgleich mit dem vorher evakuierten Gefäss *A* (Volumen etwa 500 cm^3) wurde das Emanations-Luftgemisch dorthin übergeführt und bei entsprechender Umstellung des Dreiwegehahns *D* in die evakuierte Flasche *F* mit Hilfe des Quecksilbers hineingedrückt und der Hahn dieses Gefässes geschlossen. Das gleiche wurde mit dem im Tensimeter gebliebenen Restgas wiederholt, ohne neue Luft einzulassen. Dann wurde wieder neue Luft eingelassen und das ganze wie oben wiederholt, bis das Gefäss *F* mit dem Emanations-Luftgemisch

[1]) Kolowrat, Le Radium 4, 317. 1907. 6, 321. 1909.

bei Atmosphärendruck gefüllt war, wozu in der oben beschriebenen Weise etwa drei- bis viermal neue trockene Luft eingelassen werden musste. Zum Schluss wurde die Flasche *F* von der Apparatur abgenommen und an das Emanationselektroskop angeschlossen, wo die Spitze *S* abgebrochen und die emanationshaltige Luft in das evakuierte Elektroskop eingesaugt wurde.

a) $BaCl_2$ mit 2 bis 0 Molen H_2O.

Für $BaCl_2$ mit Wassergehalten zwischen 2 und 0 Molen H_2O wurde das Emaniervermögen für zwei Isothermen, bei Zimmertemperatur (20° C) und bei 35° C, bestimmt. Es ist für die gemessenen

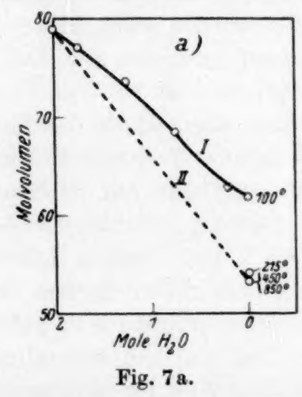


Fig. 7a.

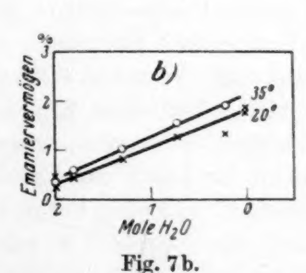


Fig. 7b.

Fig. 7. a) Molvolumina von $BaCl_2 . 2$ bis 0 Molen H_2O. (Für $BaCl_2 . 0\,H_2O$ sind die Temperaturen der Vorbehandlung im Diagramm angegeben.) b) Emaniervermögen von $BaCl_2 . 2$ bis 0 Molen H_2O. ×× = Isotherme 20°. ○○ = Isotherme 35°.

Präparate wenig temperaturabhängig, aber ändert sich wesentlich mit der Konzentration des Wassers im Bodenkörper. Die Emanierfähigkeit nimmt mit abnehmendem Wassergehalt deutlich zu[1]) (Fig. 7b). Dies lässt darauf schliessen, dass beim Abbau des Wassers eine grössere, stark verwitterte Oberfläche entstanden ist und mehr Emanation abgegeben werden kann. Eine Bestätigung hierfür ergaben auch die Molekularvolumina[2]) von $BaCl_2$ mit Wassergehalten zwischen 2 und 0 Molen H_2O (Fig. 7a, Kurve *I*). Die Raumbeanspruchung ist durchweg grösser als der Mischungsregel entspricht (Fig. 7a, Kurve *II*), sie ist besonders gross beim $BaCl_2 . 0\,H_2O$, das

[1]) Vgl. S. 264 über die Zunahme des Emaniervermögens in trockener Luft.

[2]) Die Dichtemessungen wurden von Herrn Prof. Dr. W. KLEMM, Hannover, ausgeführt, dem ich an dieser Stelle bestens danke.

bei 110° C entwässert wurde. Die Schrumpfung des Gitters wird erst bei Temperaturen oberhalb 450° C vollständig.

Wenn bei der Entwässerung von $BaCl_2 . 2H_2O$ ein relativ oberflächenreiches Produkt erhalten wurde, also die Temperatur der Darstellung nicht zu hoch gewählt wurde, so war es möglich, dass die Präparate Adsorptionseigenschaft besassen und einen Teil der Emanation adsorbiert hielten, wie dieses z. B. bei den Zeolithen beobachtet wurde. Um dies zu prüfen, wurde bei möglichst tiefer Temperatur (70° C) ein vollständig entwässertes, radiumfreies $BaCl_2$ dargestellt, das also recht oberflächenreich sein musste, und sein Adsorptionsvermögen für von aussen dargebotene Radiumemanation gemessen. Apparatur und Messmethodik wurden schon früher[1]) eingehend beschrieben, so dass hier nur darauf verwiesen sei. Das Präparat wurde nach Einwaage in das Schüttelgefäss bei 70° C im Vakuum der Volmer-Pumpe luftfrei gemacht. Erst dann wurde das Emanations-Luftgemisch zugelassen und blieb mit der Substanz 40 Minuten in Berührung. Während 5 Minuten wurde das Gefäss auf der Maschine geschüttelt. Bei einer Einwaage von 1·8575 g wurden 0·97% der angewandten Emanation adsorbiert (0·52% pro Gramm Substanz).

Beim Einlassen der Emanation aus dem Schüttelgefäss in das evakuierte Elektroskop hatte sich die Substanz pfropfenartig gehoben, was auf eine Abgabe von adsorbierter Luft an dem Kristallpulver schliessen liess. Daher bedeutet der gefundene Wert für die adsorbierte Menge *Ra Em* auch nur einen Mindestwert, da damit zu rechnen ist, dass hierbei auch adsorbierte *Ra Em* wieder abgegeben wurde (vgl. den nachfolgenden Abschn. b). Andererseits geht aus dem Befund hervor, dass die Emanationsabgabe des bei tiefer Temperatur entwässerten, radioaktiv infizierten $BaCl_2$ in Wirklichkeit noch grösser wäre, als gefunden wurde (1·8%). Ein Teil der *Ra Em* bleibt an den Kristallen adsorbiert und gelangt nicht zur Messung.

b) *Ra-Ba*-Chabasit. Mit Wassergehalten von 7·4 bis 0·09 Molen H_2O.

Das Emaniervermögen der durch Entwässerung eines *Ra-Ba*-Chabasits entstandenen Metachabasite[2]) (vgl. S. 262) wurde für drei Isothermen bestimmt (Fig. 8). Das Emaniervermögen beträgt bei 20° C 60% und mehr und nimmt mit fortschreitender Entwässerung

[1]) O. Hahn und M. Biltz. Z. physikal. Ch. **126**, 342. 1927. [2]) Metachabasit ist ebenso wie Metaheulandit die Bezeichnung für die ihres Wassers teilweise beraubten Zeolithe.

ab. Diese Abnahme ist am grössten in dem Gebiet zwischen 5·5 und 4·5 Molen Wassergehalt. Ganz wasserfreier Chabasit emaniert sehr wenig und gibt auch bei 56° C nur 1·6 % der gesamten Emanation ab. Während wasserhaltiger Chabasit (7·4 Mol H_2O) in feuchter Luft ein Emaniervermögen von 42 % besitzt (vgl. S. 270), emaniert derselbe Chabasit, der im Vakuum aufgehoben wurde und dessen abgegebene Emanation wie oben (S. 272) übergeführt wurde, ebenso wie ein Metachabasit mit 6 Molen H_2O zu 62 bis 65 %, was durch Austritt

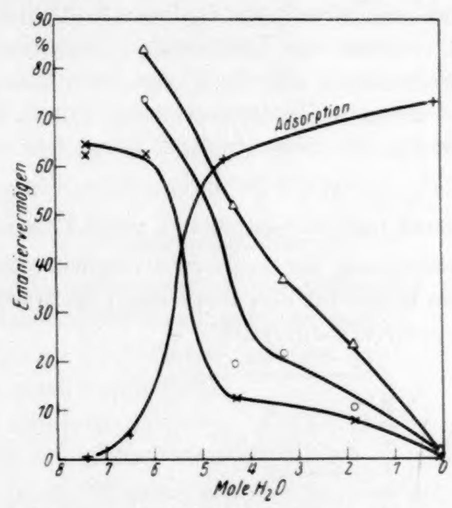


Fig. 8. Emaniervermögen von Metachabasiten. ×× = Isotherme 20°. ○○ = Isotherme 35°. △△ = Isotherme 56°. ++ = Adsorption von Radiumemanation an Metachabasiten (Prozent der angewandten Emanation pro Gramm Substanz).

von H_2O und dadurch verursachte Mitnahme von Emanation zu erklären ist[1]).

Es ist bekannt, dass entwässerter Chabasit ein sehr grosses Adsorptionsvermögen besitzt[2]). Auch Radiumemanation wird in recht erheblichem Masse an entwässertem Chabasit adsorbiert, wie einige Versuche zeigten, und zwar um so mehr, je weiter die Entwässerung fortgeschritten ist. Auf die in der Literatur beschriebene Apparatur

---

[1]) Ähnliches wurde auch beim $BaCl_2.2H_2O$ beobachtet. [2]) R. Seeliger und K. Langkamp, Physikal. Z. **22**, 563. 1921. F. Grandjean, C. r. **149**, 866. 1909. R. Nacken und W. Wolff, Ctrblt. Min. Geol. **1921**, 364. O. Weigel und R. Steinhoff, Z. Krist. **61**, 125. 1925. O. Schmidt, Z. physikal. Ch. **133**, 263. 1928. Siehe auch Blüh und Stark, Die Adsorption. Sammlung Vieweg, Heft 93, S. 82.

und Messmethode wurde schon oben verwiesen[1]). Die Ergebnisse (Fig. 8) sind nicht quantitativ, geben jedoch qualitativ den Gang der Adsorptionsfähigkeit der Metachabasite für *Ra Em* wieder. Der Nachteil der Methode bestand darin, dass beim Einblasen der Emanation in das evakuierte Elektroskop das in dem Schüttelgefäss erreichte Adsorptionsgleichgewicht dadurch gestört wurde, dass vorübergehend Unterdruck erzeugt wird, wobei adsorbierte Luft und wohl ebenfalls ein Teil der Emanation wieder in die Gasphase abgegeben wird. Bei dem fast wasserfreien Chabasit wurde dieses deutlich sichtbar. Sobald man gegen das Vakuum des Elektroskops expandieren liess, zeigte sich die Luftabgabe durch „Sprühen“ der Substanz. Die erhaltenen Resultate stellen also nur Mindestwerte dar, durch die bewiesen ist, dass einem geringen Emaniervermögen hohe Adsorption und umgekehrt entspricht.

c) *Ra-Ba*-Heulandit (mit Wassergehalten von 5·7 bis 0·55 Molen H_2O).

Über die Darstellung der Präparate vergleiche man S. 260. Das Emaniervermögen wurde für drei Isothermen bestimmt, die Resultate sind in Fig. 9 graphisch dargestellt.

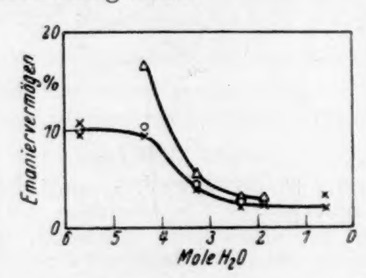


Fig. 9. Emaniervermögen von Metaheulanditen. ×× = Isotherme 20°. ○○ = Isotherme 35° (die Kurve wurde nicht gezeichnet). △△ = Isotherme 56°.

Das Emaniervermögen ist im Vergleich mit den untersuchten Metachabasiten weniger temperaturabhängig, bei 5·7 und 4·3 Molen Wassergehalt ist es gleichgross und etwa 3% niedriger als in Luft von 62% Feuchtigkeitsgehalt. Zwischen 4 und 3 Molen Wassergehalt sinkt das Emaniervermögen — wahrscheinlich infolge von Adsorption wie beim Chabasit — auf 2 bis 3% und bleibt nach weiterer Entwässerung konstant. Das Zurückgehen des Emaniervermögens in dem oben bezeichneten Gebiet deutet auf einen Zusammenhang mit

[1]) O. Hahn und M. Biltz, loc. cit.

den Erfahrungen anderer Forscher[1]) bei Metaheulanditen, doch es erscheint das Material nicht ausreichend genug, um besondere Schlüsse daraus zu ziehen.

Zusammenfassend lässt sich über die Metazeolithe sagen, dass das gefundene Emaniervermögen für die einzelnen Präparate sich den nach anderen Methoden erhaltenen Ergebnissen qualitativ anschliesst. Stark wasserhaltiger Chabasit ist, besonders bei höherer Temperatur, durch ein sehr hohes Emaniervermögen ausgezeichnet (schwammartige Struktur des Zeoliths). Wasserarmer emaniert auch bei hoher Temperatur fast nicht mehr, was durch eine starke Adsorption der Emanation an dem trockenen Präparat in Bestätigung anderer Beobachtungen erklärt wird. Bei Metaheulanditen liegen die Verhältnisse qualitativ ähnlich, sind aber viel weniger ausgesprochen, auch die Temperaturabhängigkeit ist geringer.

Zusammenfassung.

Es wird das Emaniervermögen von radioaktiv infizierten Stoffen mit geringer Oberflächenentwicklung untersucht:

$BaCl_2 . 2H_2O$ als kristallwasserhaltiges Salz,
$BaSO_4$ als wasserfreies Salz,
Gläser als amorphe Silicate,
Zeolithe als kristallwasserhaltige Silicate.

A. Es wurde die Feuchtigkeit der Atmosphäre, in der die Präparate aufgehoben wurden, variiert. Die Beobachtung zeigte:

1. Unter Bedingungen, bei denen an der Oberfläche der Substanz keine Änderung eintritt, bleibt das Emaniervermögen innerhalb der Versuchsfehler konstant.

2. Unter Bedingungen, unter denen bei wasserhaltigen Substanzen ($BaCl_2 . 2H_2O$, Chabasit, Heulandit) eine Verwitterung der Oberfläche infolge von Wasserabbau möglich ist, wird ein entsprechend der Oberflächenänderung höheres Emaniervermögen gefunden.

3. Unter Bedingungen, unter denen sich auf den Substanzen eine Wasserhaut bilden kann, wird ein höheres Emaniervermögen gefunden, weil an der Oberfläche gelegene Moleküle gelöst werden können ($BaCl_2 . 2H_2O$) oder Wasser aufgenommen wird (*Ba*-Glas).

---

[1]) O. Weigel, Sitzber. Ges. Naturw. Marburg **1919**, 48. **1924**, 73. Ctrblt. Min. **1922**, 164. K. H. Scheumann, Ber. Sächs. Ges. **73**, 190. 1921. W. Biltz, Z. anorg. Ch. **150**, 18. 1925.

4. Unter Bedingungen, unter denen eine Beeinflussung der Oberfläche durch feuchte Luft schwer möglich ist, wird ein von der Luftfeuchtigkeit unabhängiges Emaniervermögen gefunden ($BaSO_4$, Jenaer Glas).

5. Alterserscheinungen im eigentlichen Sinne wurden nicht beobachtet. Zeitabhängige Effekte lassen sich auf folgende Umstände zurückführen:

α) Bei Wasserhautbildung auf Umkristallisation der Oberfläche in Richtung einer Oberflächenverkleinerung ($BaCl_2 . 2H_2O$).

β) Bei Wasserhautbildung und Wasseraufnahme auf Quellung der Oberfläche in Richtung einer Oberflächenvergrösserung (*Ba*-Glas).

γ) Bei Wasseraustritt auf Mitreissen von Emanation, bevor das Trocknungsgleichgewicht erreicht wird (Zeolithe).

B. Für wasserhaltige Substanzen ($BaCl_2 . 2H_2O$, Zeolithe) wird die Abhängigkeit des Emaniervermögens von der Konzentration des Wassers im Bodenkörper für verschiedene Isothermen bestimmt, und auf die Zusammenhänge mit den Messungen in verschieden feuchter Luft und andere Erfahrungen verwiesen.

C. Es wird die Fähigkeit, Radiumemanation zu adsorbieren, nachgewiesen. Bei fast wasserfreiem Chabasit ist sie sehr gross; bei wasserfreiem $BaCl_2$ ist sie sehr klein, aber nachweisbar.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, deren Mittel die Durchführung dieser Arbeit ermöglichten, sei der beste Dank ausgesprochen.

Herrn Prof. Dr. O. Hahn danke ich für die Anregung und Unterstützung dieser Arbeit und die Bereitstellung der Mittel seines Instituts.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.

Über die Grösse der in Kupferamminlösung gelösten Cellulosemolekel.

Von

H. Dohse.

(Eingegangen am 20. 2. 30.)

Es werden Gefrierpunktsexaltationen beim Einbringen von Cellulose in Diäthylendiamincuprihydroxydlösung beobachtet, gemessen und in bezug auf das Molgewicht der Cellulose in diesen Lösungen ausgewertet.

Der bei der Auflösung von Cellulose in Kupferamminlösung sich abspielende Vorgang ist schon von verschiedenen Seiten untersucht worden. Es ist als gesichert[1]) anzunehmen, dass bei Gegenwart von genügend Kupfer und Ammonsalz sich der folgende Komplex bildet:

$$[C_6H_7O_5Cu]_m[Cu(NH_3)_4]_n,$$

in dem sich die Zahlen m und n wie 2:1 verhalten. Über die absolute Grösse dieser Zahlen m und n herrscht eine weitgehende Meinungsverschiedenheit, dahingehend, dass Hess im Gegensatz zu den meisten anderen Celluloseforschern aus seinen Versuchen über die Auflösung von Cellulose in Kupferammin schliesst, dass jene in diesem Lösungsmittel in isolierte Glucosereste gespalten ist[2]). D. McGillavry[3]) und E. Valkó[4]) haben nun zwar gezeigt, dass dieser Schluss nicht zwingend ist, da bei Annahme eines Adsorptionsvorgangs oder bei Annahme einer Folgereaktion mit vielen unter sich ähnlichen Gleichgewichtskonstanten das Massenwirkungsgesetz zu derselben Gleichung führt. Immerhin scheint uns die Frage, ist die Cellulose im Kupferammoniak in kleinen oder grossen Molekülen gelöst, interessant genug und einer weiteren Bearbeitung wert.

Wir haben nun versucht durch Messung der Änderung des osmotischen Druckes beim Hineinbringen von Kohlehydraten in Kupferamminlösung eine Entscheidung in der Frage zu treffen. Wir benutzten für unsere Versuche nicht die Kupferammoniakkomplexverbindung, sondern das Diäthylendiaminocuprihydroxyd:

$$[Cu(NH_2C_2H_4NH_2)_2](OH)_2,$$

weil dieser Komplex viel stabiler ist.

---

[1]) Hess, Die Chemie der Cellulose, S. 300. 1928. [2]) Hess, Die Chemie der Cellulose, S. 300. 1928. [3]) D. McGillavry, Rec. Trav. chim. **48**, 18. 1929. [4]) E. Valkó, Koll. Z. **51**, 130. 1930.

Die Auflösung von Cellulose in der wässerigen Lösung dieses Salzes hat schon Traube[1]) festgestellt. Er bemerkte auch schon, dass bei diesem Lösungsvorgang aus der Verbindung freies Amin abgeschieden wird, weil ja die Cellulose einen Teil der Kupferkomplexverbindung spaltet und das Kupfer direkt an die Hauptvalenzketten bindet. Durch überschüssiges Kupferhydroxyd wird das abgespaltene Amin wiederum zur Bildung der Komplexverbindung veranlasst. Bekannt ist, dass sowohl das Kupferkomplexsalz, als auch die Hexosekupferverbindung in der wässerigen Lösung dissoziieren[2]).

Um die Cellulose restlos in Lösung zu bringen und zu verkupfern, muss mit einem Überschuss von Kupferkomplexsalz gearbeitet werden. Daher wurde die doppelte Menge Komplexsalz angewandt, die theoretisch zur Absättigung nötig ist, so dass die Bruttogleichung unserer Reaktion für eine Cellulosefaser, die aus 2 mol. Glucoseresten aufgebaut ist, folgendermassen lautet:

$$(C_6H_{10}O_5)_{2m} + 2m[Cu\,en_2][OH]_2 + 2mCu(OH)_2 \rightarrow$$

wird nach Hess

$$m[C_6H_7O_5Cu]_2[Cu\,en_2] + m[Cu\,en_2][OH]_2 + 3mH_2O,$$

nach der anderen Auffassung

$$[(C_6H_7O_5Cu)_{2m}][Cu\,en_2]_m + m[Cu\,en_2][OH]_2 + 3mH_2O.$$

In den Formeln sind die osmotisch wirksamen Ionen durch eckige Klammern angedeutet und man sieht, dass unter diesen Umständen die Zahl der ursprünglich in der Komplexsalzlösung vorhandenen Ionen, die 6 m beträgt, beim Hineinbringen von Cellulose nach Hess nicht geändert wird, während sich nach der anderen Auffassung auf 4 m (genau $4\,m + 1$; da aber m 30 bis 100 ist, kann das eine Ion vernachlässigt werden) heruntergeht. Es muss also durch Bestimmung des Gefrierpunktes der Komplexlösung vor und nach dem Hineinbringen der Cellulose eine Entscheidung über die Grösse der Cellulosemolekel getroffen werden können, falls keine Komplikationen bei dieser Bestimmung auftreten.

Ändert sich der Gefrierpunkt nicht, so spricht das für die Ansicht von Hess, verringert sich aber die Depression, so ist das ein Beweis für die gegenteilige Ansicht. Die Tabelle 1 gibt die Resultate der so angestellten Versuche an.

---

1) Traube, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1899. 1922. 2) Hess, loc. cit., S. 293.

Tabelle 1.

Versuch	Millimol Komplex in 100 cm³	Millimol Cellulose in 100 cm³	Gefrierpunkt in °C
1	10	—	— 0·491
2	10	10	— 0·296

Man sieht also, dass beim Lösen von Cellulose in der Komplexsalzlösung der Gefrierpunkt steigt, was schon qualitativ sehr gegen die Ansicht von Hess spricht. Die Tatsache aber, dass das Verhältnis der beiden Gefrierpunkte sich wie 6:3·6 verhält[1]), und mit dem theoretisch erwarteten Verhältnis von 6:4 innerhalb der Fehlergrenzen der Methode quantitativ übereinstimmt, ist eine weitere Stütze für die Annahme langer Glucoseketten in der Kupferamminlösung.

Um die aus diesen Tatsachen gezogenen Schlüsse zu stützen, wurden die Versuche noch nach mehreren Seiten ergänzt. Einerseits wurde die Abhängigkeit des Gefrierpunkts der Kupferamminsalzlösung von der Konzentration geprüft. Dabei ergaben sich die in der Tabelle 2 aufgeschriebenen Werte.

Tabelle 2.

Versuch	Millimol Kupferamminsalz in 100 cm³	Gefrierpunkt gef. in °C	Theoretischer Gefrierpunkt ohne Berücksichtigung des osmotischen K. in °C
4	5	— 0·256	— 0·274
1	10	— 0·491	— 0·548
5	20	— 0·975	— 1·096

Die Säule 4 enthält die aus der molaren Depression des Wassers berechneten Werte für eine in drei Ionen vollkommen dissoziierte Molekel. Dabei ist jedoch der osmotische Koeffizient nicht berücksichtigt, der bewirkt, dass die tatsächliche Gefrierpunktserniedrigung so konzentrierter ionisierter Salzlösung um ungefähr 10% niedriger gefunden wird. Somit stimmen unsere Gefrierpunktswerte gut überein mit der Annahme, dass das Kupferamminsalz restlos dissoziiert ist.

Alsdann wurde die Gefrierpunktserniedrigung von 9·3 Millimol Cellulose beim Eintragen in eine Lösung von 20 Millimol Kupferammin auf 100 cm³ Wasser (Tabelle 3) bestimmt.

Auch dieser Versuch ist in gutem Einklang mit den bisherigen Experimenten, denn die Gefrierpunkte verhalten sich wie 12:9·7, während die Theorie bei vollständiger Dissoziation das Verhältnis 12:10·1 verlangt; hingegen nach Hess 12:12 zu erwarten wäre.

---

[1]) Die plausible Annahme, dass das Cellulosekupferkomplexsalz nicht restlos dissoziiert ist, würde den Unterschied zwischen den Versuchen und dem theoretischen Wert nicht nur erklären, sondern sogar fordern.

Tabelle 3.

Versuch	Millimol Kupferammin in 100 cm³	Millimol Kohlehydrate in 100 cm³	Gefrierpunkt in °C
6	20	9·3 Cellulose	— 0·785
5	20	—	— 0·975

Zur Probe der ganzen Methodik wurde schliesslich noch ein Versuch mit einem Kohlehydrat bekannten Molekulargewichts gemacht. Um Reduktionserscheinungen aus dem Wege zu gehen, wurde Rohrzucker gewählt, für den die Reaktionsgleichung mit Diäthylendiaminocuprihydroxyd und Kupferhydroxyd folgendermassen lautet:

$$m(C_{12}H_{22}O_{11}) + 2m[Cu\,en_2][OH_2] + 2mCu(OH)_2 \rightarrow$$
$$m[C_{12}H_{16}O_{11}Cu_2][Cu\,en_2] + m[Cu\,en_2] + 3H_2O.$$

In diesem Falle sollte also die Zahl der osmotisch wirksamen Ionen beim Einbringen des Zuckers von 6 *m* auf 5 *m* reduziert werden, mithin sollten sich die Gefrierpunkte wie 6:5 verhalten. Tabelle 4 zeigt die gefundenen Werte.

Tabelle 4.

Versuch	Millimol Kupferammin in 100 cm³	Millimol Zucker in 100 cm³	Gefrierpunkt in °C
1	10	0	0·491
3	10	5	0·403

Man sieht, dass die Gefrierpunkte sich wie 6:4·9 verhalten. Damit ist der Beweis erbracht, dass die Methode sich für die Zwecke, für die sie hier verwandt ist, nämlich für die Entscheidung, ob die Molekel der Cellulose in der Kupferamminlösung von der Grösse des Rohzuckers und der Glucose, oder um Zehnerpotenzen grösser ist, eignet. Selbstverständlich kann auf diese Weise nicht das genaue Molgewicht der Cellulose bestimmt werden, weil dann wieder sämtliche Komplikationen eintreten, an denen alle bisherigen Versuche zur kryoskopischen Bestimmung des Cellulosemolekulargewichts scheiterten.

Experimenteller Teil.

Für die folgenden Untersuchungen wurde der Zellstoff α-Fibre, Äthylendiaminhydrat purr. von Merck, und nach J. HABERMANN[1]) hergestelltes Kupferhydroxyd benutzt. Die Lösungen wurden nach dem Ansetzen über 12 Stunden geschüttelt und dann der Gefrierpunkt derselben bestimmt. In allen Fällen war als Bodenkörper überschüssiges Kupferhydroxyd vorhanden. Sämtliche Experimente wurden in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt.

[1]) J. HABERMANN, Z. anorg. Ch. 50, 318. 1916.

Zuerst wurde der Wassergehalt des Zellstoffs bestimmt. 1 g Zellstoff wurde mehrere Stunden bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dabei ergab sich, dass der Zellstoff 6·5% Wasser enthält. Infolgedessen entspricht 0·1726 g Zellstoff 1 Millimol Cellulose.

Sodann wurde das BECKMANN-Thermometer mit reinem destilliertem Wasser geeicht und hierauf die in der Tabelle 5 angegebenen Versuche durchgemessen.

Tabelle 5.

	Eichung mit Wasser	1	2	3	4	5	6
Äthylendiammin .	—	0·78	0·78	0·78	0·78	1·56	1·56 g
Kupferhydroxyd .	—	0·98	0·98	0·98	0·98	1·96	1·96 g
Wasser	—	50·0	50·0	50·0	100·0	50·0	50·0 g
Cellulose	—	—	0·863	—	—	—	0·80 g
Rohrzucker	—	—	—	0·855	—	—	—
Gefrierpunkt (drei Bestimmungen)	5·228 5·230 5·229	4·737 4·740 4·736	4·932 4·934 4·934	4·820 4·828 4·820	4·972 4·974 4·972	4·255 4·251 4·254	4·444 4·439 4·446
Mittelwert	5·229	4·738	4·933	4·826	4·973	4·253	4·443
Depression gegenüber Wasser . .	—	0·491	0·296	0·403	0·256	0·976	0·786

Für die Versuche wurde ein BECKMANN-Apparat mit automatischer Innenrührung verwandt.

Über die Auflösung der Cellulose in Kupferäthylendiaminlösung.

Von

K. Hess.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 25. 6. 30.)

Die Verwertung des Verhältnisses der Gefrierpunkte von Kupferäthylendiaminlösungen und cellulosehaltigen Kupferäthylendiaminlösungen zur Bestimmung der Molekülgrösse der Cellulose erweist sich unter anderem deshalb als ungeeignet, weil die für eine Entscheidung zwischen grossen und kleinen Molekülen notwendige Kenntnis der stöchiometrischen Verhältnisse der gelösten Cellulose-Kupferverbindung für dieses System fehlt. Überdies ist eine Entscheidung über die Molekülgrösse nach der Gefriermethode nur dann möglich, wenn die Cellulosekupfermoleküle nachweislich nicht zu kolloiden Teilchen aggregiert sind.

Zu den vorangehenden Versuchen von H. Dohse[1]) sei folgendes bemerkt.

Eine Verwertung des Verhältnisses der Gefrierpunkte von Kupferäthylendiaminlösungen und cellulosehaltigen Kupferäthylendiaminlösungen für quantitative Aussagen über die Molekülgrösse der Cellulose in diesen Lösungen setzt voraus, dass Kupferhydroxyd in dem Mass mit Äthylendiamin in Lösung gebracht wird, wie es den von Dohse angenommenen Gleichungen entspricht.

Aus den Versuchen in der Tabelle 1, deren Ausführung ich Herrn Dr. Sakurada verdanke, geht hervor, dass Kupfer nicht entsprechend dem in diesen Gleichungen angenommenen stöchiometrischen Verhältnis von $1\,C_6 : 1\,Cu : 2\,en$ gelöst wird, sondern bei den bisher untersuchten Konzentrationsverhältnissen in einem wesentlich zugunsten von C_6 verschobenen Verhältnis. Nimmt man das Verhältnis $1\,C_6 : 1\,Cu$ trotzdem für die in Lösung vorhandene Cellulose-Kupferverbindung an, so würde dies bedeuten, dass eine derartige Verbindung in der Lösung schätzungsweise zu 70% dissoziiert ist.

Durch die Feststellung, dass Cellulose von Kupferäthylendiamin nicht in dem der Dohseschen Voraussetzung entsprechenden Verhältnis gelöst wird, verlieren aber nähere Aussagen über das beob-

[1]) Der Autor hat mir seine Abhandlung dankenswerterweise vor der Drucklegung mit der Bitte um Stellungnahme zugesandt.

Tabelle 1.

Einwaage in mg Mol/100 cm³			In Lösung		Kupfer-zunahme/ 100 cm³	Kupfer-zunahme mg Mol Cu/1 $C_6H_{10}O_5$
$Cu(OH)_2$	en	$C_6H_{10}O_5$	Cu	$C_6H_{10}O_5$		
20	20	0	10·78	0	—	—
20	20	5	12·3	5	1·45	0·29
20	20	10	13·83	10	3·05	0·305
40	40	0	20·71	0	—	—
40	40	9·1	24·0	9·1	3·29	0·36

achtete Verhältnis der Gefrierpunktsdepression deshalb an Wert, weil dann die in Lösung befindliche Cellulose-Kupferverbindung ebensogut einer anderen Zusammensetzung z. B. $2\,C_6:1\,Cu$ entsprechen kann[1]), wie wir sie im Falle der Kupferoxydammoniakeinwirkung neben der Verbindung mit dem Verhältnis $1\,C_6:1\,Cu$ nachgewiesen haben. Dann wäre nach dem Schema:

$$2\,C_6H_{10}O_5\,(\text{fest}) + 1\,[Cu(en)_2][OH]_2 + 1\,Cu(OH)_2\,(\text{fest}) \rightarrow [(C_6H_8O_5)_2Cu][Cu(en)_2]$$

bei Dispergierung bis zu den osmotisch wirksamen Molekeln eine Gefrierpunkts*erhöhung* zu erwarten.

Infolge der unbekannten Dissoziationsverhältnisse[2]) dieser möglichen Cellulose-Kupferverbindungen wird dann eine Entscheidung der von Dohse aufgeworfenen Frage schlechterdings unmöglich wie aus Tabelle 2 hervorgehen dürfte. Das Verhältnis der Gefrierpunkte bei den von Dohse angegebenen Versuchen ist 3:1·8. Man sieht, dass die Versuche ebenso gut vom Standpunkt grosser wie kleiner Moleküle gedeutet werden können.

Die anionische Verkupferung von Cellulose mit Kupferäthylendiamin verläuft durchaus nicht so, wie im Falle der Verkupferung mit Kupferoxydammoniak. Das geht weiterhin auch aus der Beobachtung hervor, dass eine 10 mgMol Kupferäthylendiamin/100 cm³ enthaltende Lösung, z. B. α-Fibre, nur bis etwa 60% löst, wobei die Lösbarkeit mit steigendem Gehalt an überschüssigem Äthylendiamin

[1]) Herr Dr. I. Sakurada ist mit der Frage beschäftigt, wieweit dieses Verbindungsverhältnis bei der zu erwartenden Dissoziation der Verbindung in Lösung exakt nachweisbar ist. [2]) Nach anderen Versuchen (K. Hess und C. Trogus, Z. physik. Ch. **145**, 431f. 1929. K. Hess, Z. angew. Ch. **43**, 474 bis 475. 1930) kann auch mit einer starken Hydratation der Cellulose-Kupfer-Ionen gerechnet werden, die besonders bei höheren Konzentrationen die wahren Konzentrationsverhältnisse und damit auch die Dissoziationsverhältnisse verschiebt.

Tabelle 2.

Zusammensetzung der möglichen Verbindungen	$[CuC_6]_2[Cuen_2]$	$[Cu(C_6)]_2[Cuen_2]$[1])	$[CuC_6]_x[Cuen_2]_{\frac{x}{2}}$
Zahl der vorgegebenen Ionen entsprechend $[Cuen_2][OH]_2$	3	3	3
Zahl der auf Zugabe von Cellulose entstehenden Ionen[2])			
a) bei Annahme völliger Dissoziation	3	2	1
b) bei Annahme z. B. von 50%iger Dissoziation. .	2	1·5	0·5

bis auf Null abnimmt, während eine Kupferamminlösung entsprechender Kupferkonzentration und beliebig hoher Ammoniakkonzentration dasselbe Cellulosepräparat spielend löst.

Ferner ist den Drehwertskurven der Fig. 1[3]) zu entnehmen, dass bis etwa 12 mgMol $Cu/100$ cm³ bei gleicher Kupferkonzentration die Drehwerte für Cellulose-Kupferäthylendiaminlösung wesentlich tiefer liegen, als für Cellulose-Kupferamminlösungen. Erst bei hoher Kupferkonzentration, nämlich bei Anwendung von 2 mgMol $C_6H_{10}O_5/100$ cm³ von etwa 16 mgMol Cu ab stimmen die Drehwerte für die ammoniakalischen und die Äthylendiaminlösungen überein. Es sei schliesslich hervorgehoben, dass auch die Verkupferung der Faser im Faserverband bei Gegenwart von Natriumhydroxyd mit Kupferäthylendiamin einen anderen Verlauf nimmt, als im Falle von Kupfertetraamminhydroxyd, worüber an anderem Orte berichtet wird.

---

[1]) Die Wertigkeit des Anions konnte auch noch eine andere sein. [2]) Die Exaltation des Gefrierpunktes wird um so kleiner, je mehr das Verhältnis Cellulose-Kupferverbindung : Kupferäthylendiaminhydroxyd zugunsten der Kupferbase verschoben wird. Wir lassen daher das eine Mol $[Cuen_2][OH_2]$, das in der Dohse'schen Formulierung der Reaktionsgleichung enthalten ist, fort, weil es für die Bilanz der Reaktion wegen der Anwesenheit von Kupferhydroxyd als Bodenkörper nicht in die Gleichung eingeht. Man sieht ja leicht ein, dass die Verhältniszahl für die Gefrierpunktsdepression vor und nach Zugabe von Cellulose von der Menge überschüssigen Kupferäthylendiamins zwischen den Grenzen 1 und 0·33 verschoben werden kann. Diese Willkür wird ausgeschlossen, wenn man mit den für die Reaktion notwendigen Molekularverhältnissen rechnet, wobei allerdings angenommen werden muss, dass die Dissoziation vollständig ist. Unter diesen Umständen verhält sich die Zahl der osmotisch wirksamen Ionen vor und nach Zugabe von Cellulose wie in Tabelle 2 für die möglichen Reaktionsverhältnisse zusammengestellt ist. [3]) Auch für die Ausführung der Deckwerte danke ich Herrn I. Sakurada.

Dass die Kupferäthylendiaminbase in ihrer Wirkung auf Polyoxyverbindungen nicht ohne weiteres mit Kupferoxydammoniak verglichen werden kann, geht bereits aus einer Untersuchung von E. MESSMER[1]) hervor, nach der Rohrzucker in Kupferäthylendiaminlösung keine Komplexbildung mit Kupfer aufweist, in Kupferamminlösung dagegen eindeutig die Bildung von zwei Rohrzuckerkupferverbindungen beobachtet werden kann.

Die Deutung der in Frage stehenden Verhältnisse der Gefrierpunktsdepressionen von Kupferäthylendiaminlösungen und cellulosehaltigen Kupferäthylendiaminlösungen wird übrigens auch noch durch die Unsicherheit der Frage erschwert, welche Bestandteile als feste Phase ausfrieren.

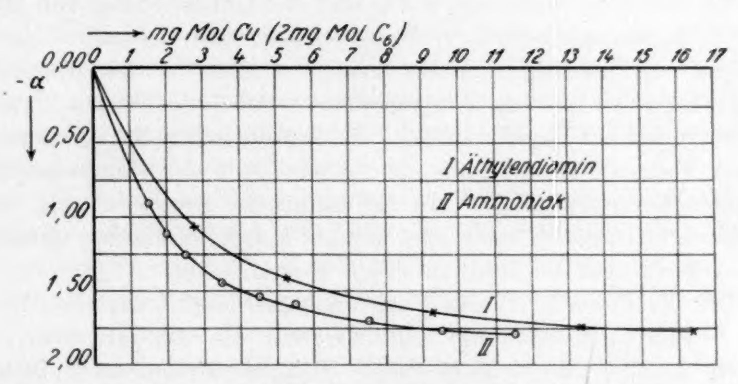


Fig. 1. Drehwertskurven von Cellulose in Kupferäthylendiaminlösung (*I*) und in Kupferoxydammoniak (*II*).

Zum Schluss sei die Frage aufgeworfen, ob derartige Versuche überhaupt geeignet sind, eine Entscheidung über das Molekulargewicht der Cellulose herbeizuführen, da eine Wirkung der entstandenen Moleküle der Cellulosekupferverbindung nur dann erwartet werden kann, wenn die Moleküle nicht zu Kolloidteilchen aggregiert sind. In diesem Falle wäre die beobachtete Exaltation des Gefrierpunktes so zu erklären, dass das nicht an der Depression teilnehmende Kolloidteilchen permutoid[2]) verkupfert wird und dadurch der Lösung osmotisch wirksames Kupfer entzogen wird, wodurch der Gefrierpunkt naturgemäss sich erhöhen würde.

---

[1]) E. MESSMER, Z. physikal. Ch. **136**, 395. 1927; vgl. besonders Fig. 9 auf S. 394.
[2]) K. HESS, Naturw. **12**, 1150. 1924.

Über die Auflösung der Cellulose in Kupferäthylendiaminlösung.

Von

H. Dohse.

(Eingegangen am 28. 6. 30.)

Zu der vorangehenden Kritik meiner Arbeit „Über die Grösse der in Kupferamminlösung gelösten Cellulosemolekel" möchte ich folgendes bemerken:

Es war von vornherein auf Grund der Untersuchung von HESS über Cellulosekupferammin vollkommen klar, dass nicht alle Glucosegruppen der Cellulose anionisch verkupfert sind, da diese Verkupferung infolge des Massenwirkungsgesetzes erst bei unendlicher Kupferkonzentration zu Ende verläuft. Es ist aber für die Auswertung meiner Versuche ohne Belang, ob 25 oder 75% der Glucosegruppen anionisch verkupfert sind, da der osmotische Druck dadurch, dass die Ionen intraionisch mehr oder weniger Kupfer enthalten, nicht geändert wird. Auf die Zahl der Ionen kommt es an.

Der von HESS in Absatz 3 angenommene Reaktionsverlauf liesse eine Gefrierpunktserhöhung, halb so gross wie die gefundene, erwarten, kommt also nicht in Frage. Beim Aufstellen der Tabelle 2 hat HESS das eine unveränderte Mol Diäthylendiaminocuprihydroxyd fortgelassen. Das sollte man nicht, denn obwohl es nicht an der Reaktion teilnimmt, ist es doch osmotisch wirksam und geht additiv in die osmotische Bilanz ein. Das Verhältnis der gefundenen Gefrierpunkte $\frac{\Delta_1}{\Delta_2}$ setzt sich zusammen aus der Depression des unveränderten Kupferammins (a) und der Depression der Cellulosekupferverbindung (b) in der Weise, dass

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_2} = \frac{a+a}{b+a} = \frac{6}{3{\cdot}6}$$

ist. Die HESSsche Tabelle 2 enthält nun in der ersten Spalte nur die Werte a $(= 3)$ und in der zweiten und dritten Spalte die daraus theoretisch folgenden Werte von b bei Annahme der verschiedenen Möglichkeiten des Cellulose-Molgewichts. Sie muss also um die von mir gewählten Lösungsverhältnisse wiederzugeben, folgendermassen lauten:

Tabelle.

Zusammensetzung der möglichen Verbindungen	Zahl der vorgegebenen Ionen entsprechend $[Cu(en)_2][OH]_2$ $a+a$	Zahl der auf Zugabe von Cellulose entstehenden Ionen $= a+b$	
		a) Bei Annahme völliger Dissoziation der Cellulosekupferverbindung	b) Bei Annahme z. B. von 50% Dissoziation der Cellulosekupferverbindung
$[CuC_6]_2[Cuen_2]$ . . .	6	6	5
$[(CuC_6)_2][Cuen_2]$ . .	6	5	4·5
$[(CuC_6)_x][Cuen_2]_{\frac{x}{2}}$.	6	4	3·5

Und da sieht man deutlich, dass zur Erklärung des gefundenen Wertes von 3·6 die erste und die zweite Möglichkeit fortfallen und nur der von mir angenommene Zustand eines grossen Teilchengewichtes, wie es die dritte Reihe ausdrückt, übrigbleibt. Die Tabelle bestätigt also unsere Annahme aufs beste.

Die anionische Verkupferung von Cellulose mit Kupferäthylendiamin verläuft selbstverständlich quantitativ etwas anders als beim Kupferoxydammoniak, da der erstere Komplex stabiler ist. Daher rührt auch die uns bekannte Erscheinung, dass bei steigendem Gehalt an überschüssigem Äthylendiamin die Lösbarkeit für Cellulose sinkt. Dann hält nämlich das Äthylendiamin das Kupfer fest. Deswegen wurde ja auch mit Kupferhydroxyd als Bodenkörper gearbeitet.

Die Hydratation würde, wenn sie überhaupt bei diesen Versuchen von messbarem Einfluss auf den osmotischen Druck wäre, diesen zugunsten der Hessschen Auffassung verschieben, das ist aber offensichtlich nicht der Fall.

Im letzten Abschnitt gibt Hess zu, dass diese Versuche mit seiner Theorie der molekular dispers gelösten Glucose- (oder Biosan-) teilchen nicht gedeutet werden können, und nimmt ad hoc, im Gegensatz zu der in seinem Buch vertretenen Ansicht[1]) an, dass die Glucosemoleküle zu grösseren Kolloidteilchen zusammengelagert sind, ohne jedoch irgendeinen Beweis dafür erbringen zu können, und nähert sich damit wesentlich unserer Ansicht. Setzt man nämlich an die Stelle der Kräfte, die die Glucosereste zu kolloiden Teilen vereinigen, Haupt-

[1]) Dort heisst es auf S. 300: Dies bedeutet also, dass bei Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes die Cellulose so reagiert, als ob sie bis zu $C_6H_{10}O_5$ gelöst sei.

valenzen, so geht die HESSsche Ansicht in unsere Auffassung über, die durch das ganze übrige Verhalten der Cellulose, und neuestens auch durch die Versuche von BERGMANN und MACHENER[1]), FREUDENBERG und Mitarbeiter[2]) und STAMM gestützt ist. Letzterer hat inzwischen nach der Methode von SVEDBERG das Teilchengewicht der Cellulose in Kupferoxydammoniak zu 40000 bis 45000 bestimmt, wie wir durch eine private Mitteilung erfahren haben, für die wir Herrn STAMM zu Dank verpflichtet sind.

---

[1]) M. BERGMANN und H. MACHENER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 316. 1930.
[2]) K. FREUDENBERG, W. KUHN, W. DÜRR, F. BOLZ und G. STEINBRUNN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1510. 1930.

Ludwigshafen a. Rh., I. G. Farbenindustrie A.-G., Hauptlabor.

Über die Strömung von Kolloiden, die Zähigkeitsanomalien zeigen.

Von

Hans Kroepelin.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 7. 30.)

Die Geschwindigkeitsverteilung einer durch ein gerades Rohr von kreisförmigem Querschnitt strömenden, abnormen Gelatinelösung wird direkt gemessen. Sie weicht von der einer normalen Flüssigkeit in der erwarteten Weise ab. Jedoch hat man auch hier Schichtenströmungen vor sich. Gelatinelösungen, die keine Zähigkeitsanomalien zeigen, haben eine parabolische Geschwindigkeitsverteilung wie normale zähe Flüssigkeiten.

I. Allgemeine Betrachtungen.

Es handelt sich im folgenden um eine Untersuchung an sogenannten „elastischen Flüssigkeiten", die zum Ziel hat, die Vorgänge bei den Strömungen dieser eigenartigen Körperklasse näher aufzuklären.

Solche abnormen Flüssigkeiten, wie sie hier genannt werden sollen, haben ein gemeinsames Kennzeichen. Untersucht man sie in einem Kapillarviskosimeter oder im Zähigkeitsmesser nach COUETTE, so findet man, dass ihre aus den Messungen auf übliche Weise berechnete Zähigkeit keine Stoffkonstante ist, sondern von den Messungsbedingungen abhängt. Bei allen bisher untersuchten abnormen Flüssigkeiten liegt die Abhängigkeit in der gleichen Richtung: je grösser der Druck ist, mit dem man diese Flüssigkeiten durch eine Kapillare von gegebenem Durchmesser und gegebener Länge presst, oder je höher die Geschwindigkeit des bewegten Zylinders im COUETTE-Apparat ist, um so geringer scheint ihre Zähigkeit zu sein.

Trägt man in einem Schaubild die Abhängigkeit der Ablenkung Θ des inneren an einem Draht aufgehängten Zylinders des COUETTE-Apparats von der Drehgeschwindigkeit ω des äußeren auf, so erhält man bei der Untersuchung einer normalen zähen Flüssigkeit eine Gerade durch den Nullpunkt. Da die Ablenkung des inneren Zylinders der Schubspannung verhältnisgleich ist, die an seiner Oberfläche angreift, so ist die Schubspannung τ in einer normalen Flüssigkeit dem Geschwindigkeitsunterschied zwischen zwei benachbarten Schichten verhältnisgleich:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dx}.$$

Das ist der Ansatz von NEWTON; die Konstante η nennen wir die Zähigkeit der Flüssigkeit. Untersucht man eine abnorme Flüssigkeit, die bei kleinen Werten

von ω die gleiche Ablenkung ergibt wie die zähe Flüssigkeit, so sind die Ablenkungen bei wachsendem ω kleiner. In ihr wachsen also die Schubspannungen nicht verhältnisgleich dem Geschwindigkeitsgefälle $\frac{dv}{dx}$, sondern langsamer. Will man die formale Zerlegung der Schubspannung in zwei Faktoren beibehalten:

$$\tau = a \frac{dv}{dx},$$

so ist der Faktor a, den man als scheinbare Zähigkeit bezeichnen kann, keine Konstante, sondern eine Funktion von $\frac{dv}{dx}$.

Diese Abhängigkeit ist bereits von E. Hatschek[1]) erkannt und ausgesprochen worden. Da die Messung im Couette-Apparat einen direkten Zusammenhang zwischen dem Geschwindigkeitsgefälle und der Schubspannung ergibt, wird von H. Freundlich[2]) und seinen Mitarbeitern die Messung mit diesem Apparat bevorzugt. Wo. Ostwald[3]) hingegen hält die Messung in Kapillaren für ebenso geeignet. Er betont, dass man den ganzen Charakter der Abhängigkeit der scheinbaren Zähigkeit aus den Messungen mit dem Kapillarviskosimeter genau so gut erschliessen kann, wie aus den Messungen im Couette-Apparat.

Man erhält unter den mit verschiedenen Kapillaren ausgeführten Messungen auch eine zahlenmässige Übereinstimmung[4])[5]), wenn man als unabhängige Veränderliche das mittlere Geschwindigkeitsgefälle wählt: $\frac{\bar{v}}{a}$. Hier bedeutet $\bar{v}$ die mittlere Strömungsgeschwindigkeit, a den Halbmesser der Kapillaren.

Eine nähere Darlegung dieses Punktes erübrigt sich, da sie von B. Rabinowitsch[6]) vor kurzem in dieser Zeitschrift erfolgt ist. Dieser Autor vermochte an Lösungen von Nitrocellulose in organischen Lösungsmitteln ebenfalls die eindeutige Abhängigkeit der scheinbaren Zähigkeit vom Geschwindigkeitsgradienten zu bestätigen. Es sei noch darauf hingewiesen, dass gleichzeitig mit dem Verfasser und unabhängig von ihm auch W. Haller und V. Trakas[7]) an Tanninlösungen den gleichen Zusammenhang feststellten.

Ähnlichkeitsbetrachtungen.

Es ist zuweilen die Auffassung vertreten worden, dass man durch die Darstellung der scheinbaren Zähigkeit in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsgradienten eine Erweiterung des Reynoldsschen Ähnlichkeitsgesetztes vorgenommen habe. Dem wird man nicht ganz beipflichten können. Das Ähnlichkeitsgesetz für die Strömungsvorgänge in einer zähen Flüssigkeit besagt die mechanische Ähnlichkeit zweier Vorgänge, bei denen die Reynoldssche Zahl die gleiche ist.

---

[1]) E. Hatschek, Koll. Z. **13**, 88. 1913. [2]) H. Freundlich, Z. physikal. Ch. **108**, 153. 1924. [3]) Wo. Ostwald, Z. physikal. Ch. **111**, 62. 1924. [4]) Koll. Z. **47**, 294. 1929. [5]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 3056. 1929. [6]) B. Rabinowitsch, Z. physikal. Ch. **145**, 19f. 1929. [7]) W. Haller und V. Trakas, Koll. Z. **47**, 304. 1929.

Die REYNOLDSsche Zahl ist aber im wesentlichen nichts anderes als ein Massstab für das Verhalten der Trägheitskräfte zu den durch die Zähigkeit bedingten Kräften.

Die auftretenden Reibungskräfte sind proportional der Zähigkeit und der mittleren Geschwindigkeit und umgekehrt proportional dem Durchmesser der Kapillare. Die Massenkräfte sind bestimmt durch das Quadrat der Geschwindigkeit und die Dichte. Ihr Verhältnis ist demnach verhältnisgleich zu $\mathfrak{R} = \frac{\varrho \cdot \bar{v} \cdot a}{\eta}$; das ist aber nichts anderes als die REYNOLDSsche Zahl. In der gewählten Darstellung der scheinbaren Zähigkeit in Abhängigkeit von der Grösse $\frac{\bar{v}}{a}$ handelt es sich aber allein um die Reibungskräfte. Man kann sich das folgendermassen klar machen: wir betrachten die Strömungsgeschwindigkeit v in Abhängigkeit vom Radius r. Bei einer abnormen Flüssigkeit haben wir zu jedem Wert von r einen anderen Wert der scheinbaren Zähigkeit α einzusetzen, da α vom Geschwindigkeitsgefälle $\frac{dv}{dr}$ an jedem Punkt abhängt. Wenn die Geschwindigkeit v vergrössert wird, wachsen auch Werte von $\frac{dv}{dr}$.

Ändert man nun auch r im gleichen Masse, so bleiben die Werte für $\frac{dv}{dr}$ die gleichen für alle die Punkte, für die $\frac{r}{a}$ den gleichen Wert hat. (r bedeutet die laufende Veränderliche, a wie stets den Halbmesser des Rohres, hier also den Höchstwert von r.) Das bedeutet aber, dass die verhältnismässige Verteilung der α über den Rohrquerschnitt und damit auch ihr Integralmittelwert der gleiche ist wie bei der kleineren Geschwindigkeit.

Was hierdurch geleistet wird, ist also nicht mehr als eine vernünftige dimensionslose Darstellung des Geschwindigkeitsprofils.

Es scheint deshalb nicht angebracht, eine Parallele zum REYNOLDSschen Ähnlichkeitsgesetz ziehen zu wollen, dessen Bedeutung von ganz anderer Grössenordnung ist.

Aus dem eben Gesagten geht hervor, dass die Auffassung von H. FREUNDLICH nicht unberechtigt ist, dass die Messungen im COUETTE-Apparat am besten den direkten Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitsgradient und Schubspannung darstellen. Wie man aus Durchflussversuchen diesen Zusammenhang errechnen kann, haben K. WEISSENBERG[1]) und Mitarbeiter gezeigt, und B. RABINOWITSCH[2]) an einem Beispiel durchgeführt.

Grundsätzlich ist natürlich die Messung im Kapillarviskosimeter mit der im COUETTE-Apparat gleichberechtigt. Bei beiden Methoden

---

[1]) R. EISENSCHITZ, B. RABINOWITSCH und K. WEISSENBERG, Mitt. d. deutschen Materialprüfungsanst. Sonderh. IX, 21. 1929. [2]) B. RABINOWITSCH, Z. physikal. Ch. 145, 1. 1929.

misst man ja nichts anderes als Schubspannungen in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsgradienten. Nur die Berechnungsweise ist bei beiden Methoden eine etwas andere.

Über turbulente und laminare Strömung.

a) Allgemeines.

Bei der ganzen vorstehenden Betrachtung ist angenommen worden, dass wir es auch bei den abnormen Flüssigkeiten im Gebiet kleiner Geschwindigkeiten mit Schichtenströmungen zu tun haben.

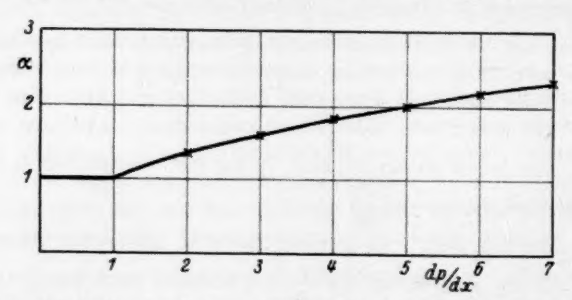


Fig. 1. Abhängigkeit der scheinbaren Zähigkeit einer normalen Flüssigkeit vom Druckgefälle. Das Druckgefälle, bei dem Turbulenz eintritt, ist gleich *1* gesetzt.

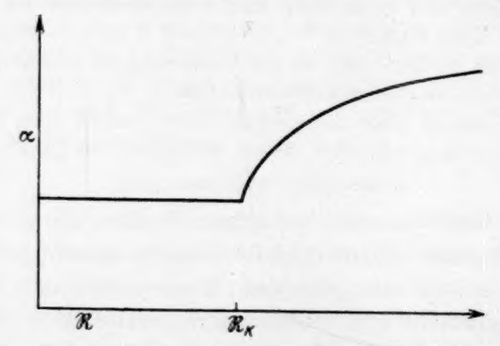


Fig. 2. Scheinbare Zähigkeit α einer normalen Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Reynoldsschen Zahl $\mathfrak{R}$. $\mathfrak{R}_K$: Kritische Reynoldssche Zahl ($\sim$1200).

Die weiter unten mitgeteilten Versuche beweisen, dass die gemachten Voraussetzungen stimmen. Eine Ähnlichkeit mit der turbulenten Strömung ist also demnach auch bei abnormen Flüssigkeiten im Gebiet der von Wo. Ostwald[1]) so genannten „Strukturviskosität“ nicht

[1]) Wo. Ostwald, Koll. Z. 43, 190. 1927.

zu erwarten. Mag auch das Geschwindigkeitsprofil im Vergleiche zu dem einer zähen Flüssigkeit abgeflacht erscheinen, so ist die Ähnlichkeit mit dem ebenfalls sehr flachen Geschwindigkeitsprofil der turbulenten Strömung doch nur rein äusserlich. Vor allem ist der starke Geschwindigkeitsanstieg in der Nähe der Wand hier nicht zu finden, der für turbulente Strömungen am meisten kennzeichnend ist.

Bei der Schichtenströmung wird die Schubspannung dadurch hervorgerufen, dass Moleküle aus einer Schicht einer kleineren Geschwindigkeit in eine mit höherer Geschwindigkeit hineindiffundieren. Bei der turbulenten Strömung geschieht der Impulstransport von einer Schicht zur anderen nicht durch einzelne Moleküle, sondern durch grössere Wirbelballen. Die Schubspannung ist dem Mittelwert des Produkts aus der Geschwindigkeit in der Strömungsrichtung und der Übertrittsgeschwindigkeit der Wirbelballen, von Schicht zu Schicht, senkrecht zur Strömung, verhältnisgleich.

So grundsätzlich verschieden, wie der Mechanismus der Impulsübertragung im Fall der laminaren und turbulenten Strömung ist, so verschieden ist auch der makroskopische Zusammenhang zwischen dem Druck und der scheinbaren Zähigkeit.

Man kann ja auch bei Versuchen über die Turbulenz so vorgehen, dass man genau wie bei der Untersuchung der abnormen Flüssigkeiten die scheinbare Zähigkeit aus Druck und Durchflussmenge berechnet, derart, dass man die gefundene Durchflussmenge mit derjenigen vergleicht, die eine normale Flüssigkeit haben würde, wenn ihre Durchflussmenge stets dem Druck verhältnisgleich bliebe. Man findet dann bekanntlich, dass im Augenblick des Einsetzens der Turbulenz die scheinbare Zähigkeit stark ansteigt. Eine sinnbildliche Darstellung gibt Fig. 1. Hingegen ist in der Fig. 2 die scheinbare Zähigkeit α in Abhängigkeit von der REYNOLDSschen Zahl gegeben. Man sieht, dass bei wachsendem Druck bzw. bei wachsender REYNOLDSscher Zahl die scheinbare Zähigkeit stark ansteigt.

b) Die Widerstandszahl.

Ganz anders verhält es sich, wenn man die Abhängigkeit der sogenannten Widerstandszahl von der REYNOLDSschen Zahl im laminaren und turbulenten Gebiet betrachtet. Die Widerstandszahl ist, wie schon ihr Name sagt, eine reine Zahl, die seiner Zeit aus Zweckmässigkeitsgründen eingeführt wurde. Sie ist durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\varDelta p = \lambda \frac{\bar{v}^2}{2g} \cdot \frac{l}{2a\mathfrak{R}}.$$

In dieser Gleichung bedeuten $\varDelta p$ den treibenden Druck, gemessen in Zentimeter Flüssigkeitssäule der untersuchten Flüssigkeit; λ die Widerstandszahl; g die Schwerebeschleunigung und l die Länge des Rohres. $\bar{v}$ und a haben die frühere Bedeutung. Diese Beziehung will folgendes besagen: $\frac{\bar{v}^2}{2g}$ ist die sogenannte Geschwindigkeitshöhe der mittleren Geschwindigkeit. Bekanntlich ist die Geschwindigkeit einer unter ihrem eigenen Gewicht ausströmenden Flüssigkeit

$$v = \sqrt{2gH}\,; \quad H = \frac{v^2}{2g},$$

wenn H die Höhe der Flüssigkeitssäule bedeutet. Deshalb kann man statt der Geschwindigkeit auch die Grösse H angeben; diese heisst darum die Geschwindigkeitshöhe. Ferner weiss man auch ohne nähere Kenntnis des Widerstandsgesetzes, dass man zur Erzielung der gleichen Strömungsgeschwindigkeit für ein längeres Rohr einen höheren, für das weitere Rohr einen niedrigeren Druck wird aufzuwenden haben. Daher ist die Grösse $\frac{l}{2a}$ herausgezogen. Bringt man nun l in der Bestimmungsgleichung für λ auf die linke Seite der Gleichung, so steht links das Druckgefälle. Hierfür kann man aus der HAGEN-POISEUILLEschen Gleichung einführen:

$$\frac{\Delta p}{l} = \frac{8\eta \bar{v}}{\varrho \cdot a^2};$$

Hiermit berechnet sich die Widerstandszahl λ, wenn wir noch die REYNOLDSsche Zahl als Veränderliche einführen, zu:

$$\lambda = \frac{32}{\mathfrak{R}}.$$

Die Widerstandszahl fällt also bei laminarer Strömung umgekehrt verhältnisgleich der REYNOLDSschen Zahl ab; oder bei einem gegebenen Rohr und gegebener Flüssigkeit umgekehrt verhältnisgleich mit der mittleren Geschwindigkeit $\bar{v}$. Im Gebiet der Turbulenz ($\mathfrak{R} > 1200$) gilt in einem grossen Bereich das von H. BLASIUS festgestellte Gesetz: $\lambda = 0{\cdot}2661 \cdot \mathfrak{R}^{-0{\cdot}25}$.

Unter Benutzung dieses Wertes erhält man für die Abhängigkeit des Druckgefälles von der mittleren Geschwindigkeit im turbulenten Gebiet[1]):

$$\frac{\Delta p}{l} = \text{const}\, \bar{v}^{7/4}.$$

Man sieht also, dass das Druckgefälle im turbulenten Gebiet mit einer höheren Potenz der mittleren Geschwindigkeit anwächst als im laminaren. Das für eine gegebene Durchflussmenge bzw. mittlere Geschwindigkeit aufzuwendende Druckgefälle ist aber als Mass für den Widerstand der Strömung anzusehen. Der Widerstand steigt also bei laminarer und turbulenter Strömung auf jeden Fall wenigstens verhältnisgleich der Geschwindigkeit an. Irgendeine Ähnlichkeit mit den bei abnormen Flüssigkeiten beobachteten Erscheinungen besteht also nicht.

Es schien also notwendig, die Strömungen abnormer Flüssigkeiten genauer zu untersuchen, besonders auch im Hinblick auf die von WO. OSTWALD geäusserte Ansicht, dass Schichtenströmungen bei kolloiden Lösungen (auch wenn diese keine Zähigkeitsanomalien zeigen) sehr unwahrscheinlich sind[2]).

Der Versuchsplan.

Dazu war es vor allem notwendig, die Geschwindigkeitsverteilung in einer durch ein gerades Kreisrohr strömenden abnormen Flüssigkeit

---

[1]) In der Arbeit von WO. OSTWALD (Koll. Z. 43, 204. 1927) ist durch einen Druckfehler das Vorzeichen des Exponenten $\frac{7}{4}$ negativ. [2]) WO. OSTWALD, Koll. Z. 43, 201. 1927.

direkt zu messen. Ferner schien es von Interesse, auch die Geschwindigkeitsverteilung im Zähigkeitsmesser nach COUETTE durch Versuche nachzuprüfen. In der vorliegenden Arbeit wird über die Messung des Geschwindigkeitsprofils von Gelatinelösungen im geraden Kreisrohr berichtet.

Das Gelatinesol gehört zu denjenigen Solen, deren Zähigkeit verhältnismässig empfindlich ist gegen mechanische Einflüsse. Gerade auf dieses Sol schienen die Betrachtungen von WO. OSTWALD[1]) besonders gut anwendbar zu sein. Wenn bei den Solen turbulente Strömungen besonders bevorzugt sein sollten, so war gerade bei Gelatine das am ersten zu erwarten. Als die Versuche begonnen wurden, war es ausserdem noch in keiner Weise sichergestellt, dass sich die geplanten Messungen überhaupt würden durchführen lassen. Es konnte ja sein, dass die Sole, die Zähigkeitsanomalien zeigen, in Wirklichkeit gar keine richtigen Flüssigkeiten sind, sondern feste Körper, mit einer ausserordentlich niedrig liegenden Zerreissfestigkeit und Fliessgrenze. Die Bemerkung von WO. OSTWALD[2]), dass gerade im „Strukturgebiet" die Messungen zu streuen pflegen, konnte bedeuten, dass die ganze Erscheinung vorwiegend durch Zerreissen makroskopischer Strukturen hervorgebracht würde. In diesem Falle wären die geplanten Messungen sinnlos gewesen. Man konnte sich die schnellste Aufklärung von der Untersuchung eines solchen Systems versprechen, das wie die Gelatine verhältnismässig ungünstige Eigenschaften in Ansehung des vorliegenden Zweckes hatte. Traten bei der Untersuchung von Gelatine keine Schwierigkeiten auf, so waren bei anderen Solen auch keine zu erwarten.

Baumwollgelb wurde zur Untersuchung in Aussicht genommen, weil bei ihm von WO. OSTWALD die sogenannte „Strukturturbulenz" festgestellt war; d. h. die scheinbare Zähigkeit nahm bei steigenden Geschwindigkeiten erst ab, dann folgte ein starker Anstieg, dem sich dann ein weiterer Abfall anschloss. Das Benzopurpurinsol sollte als Vertreter der Stäbchensole untersucht werden.

Es wäre vielleicht das Vanadinpentoxydsol eher ein kennzeichnender Vertreter der Stäbchensole gewesen, allein es waren zu den Versuchen 300 Liter Lösung notwendig. Deren Herstellung bildete überhaupt die grösste Schwierigkeit der ganzen Arbeit, da man die Erfahrungen, die man bei der Herstellung kleiner Mengen gemacht

---

[1]) WO. OSTWALD, Koll. Z. 43, 190. 1927. [2]) WO. OSTWALD, Koll. Z. 43, 179. 1927.

hatte, nicht ohne weiteres ins Grosse übertragen konnte. Alle Lösungen wurden durch ein feines Sieb von etwa $^1/_3$ mm Maschenweite filtriert, um gröbere Verunreinigungen fernzuhalten.

II. Messverfahren und Versuchsanordnungen.

A. Die Messung im Rohr.

1. Grundlage des Messverfahrens.

Die Messung der Geschwindigkeitsverteilung wurde auf die in der Hydromechanik übliche Weise durch Messung des Staudrucks mittels Pitot-Röhren ausgeführt. Man bringt in die Strömung ein zugeschärftes rundes Röhrchen von kleinem Durchmesser. Die Flüssigkeit steigt in einem nach oben gebogenen Schenkel des Rohres so hoch, bis die Höhe der Flüssigkeitssäule gleich der Geschwindigkeitshöhe der strömenden Flüssigkeit an dem Punkte der Strömung ist, an dem sich die Mündung des Pitot-Rohres befindet. Misst man die Höhe der Flüssigkeitssäule in Zentimetern, so wird die Geschwindigkeit in cm/sek.:

$$v = 44{\cdot}3\,\sqrt{h}\cdot \mathrm{cm/sec}.$$

Die Messungen sind um so genauer, je kleiner der Mündungsdurchmesser des Pitot-Rohres ist, namentlich wenn der Geschwindigkeitsgradient gross ist. Die Messungen dieser Arbeit wurden mit Pitot-Röhren von 0·5 mm Durchmesser ausgeführt. Erfahrungen von anderer Seite[1]) haben gezeigt, dass die Messung recht genau die Geschwindigkeit in der Achse des Pitot-Rohres gibt, solange dies sich in seinem ganzen Querschnitt in der Strömung befindet. Ragt es mit einem Teil seines Querschnittes aus der Strömung heraus, so muss eine Korrektur angebracht werden. Ferner müssen die Angaben enger Pitot-Rohre bei kleinen Geschwindigkeiten (unterhalb etwa 6 cm/sek.) nach den Untersuchungen Muriel Barkers[2]) berichtigt werden. Diese Berichtigung spielt bei diesen Messungen keine Rolle.

Ferner wird die verhältnismässige Genauigkeit wachsen, je grösser der Durchmesser des Versuchsrohres ist, in dem die Geschwindigkeitsverteilung gemessen werden soll, da auch die Stellung des Pitot-Rohres auf dem Durchmesser nur mit einer kleinen Ungenauigkeit angegeben werden kann. Da diese Ungenauigkeit im absoluten Betrag feststeht, fällt sie um so weniger ins Gewicht, je grösser der Durchmesser des Rohres ist. Es wurden deshalb Messingrohre von 6, 8 und 10 mm Durchmesser benutzt.

---

[1]) Für diese Mitteilung danke ich Herrn Prof. Prandtl und Dr. Nikuradse.
[2]) M. Barker, Proc. Roy. Soc. **101**, 435. 1922.

2. Die Gesamtanordnung für die Messung im Rohr.

Einen Überblick über die gesamte Anordnung gibt die Fig. 3. Aus einem Vorratsgefäss wurde mit Hilfe einer Flügelpumpe die Flüssigkeit in den WEISSBACH-Apparat *A* gepumpt. Der Apparat trägt an seiner Vorderseite drei durch Ventile verschliessbare Öffnungen. Die oberste war bei den Versuchen mit Wasser an eine Überlaufvorrichtung angeschlossen; bei der Untersuchung von Solen

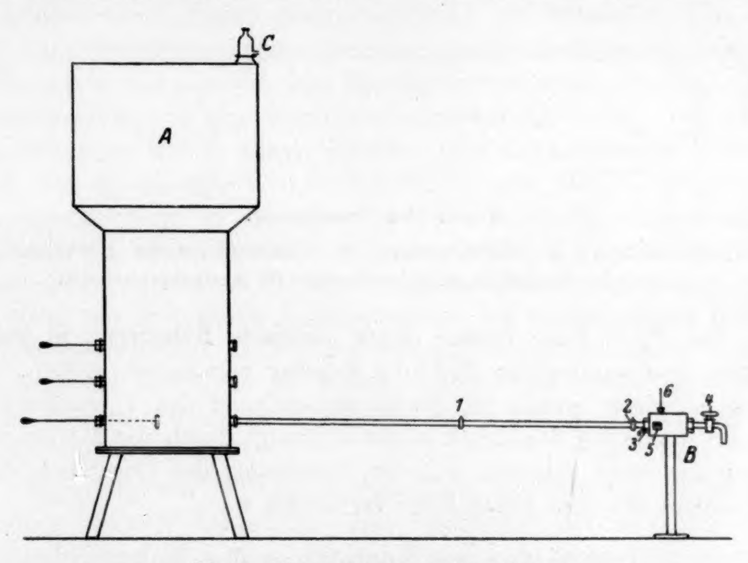


Fig. 3. Skizze der Gesamtanordnung.

A: Weissbach-Apparat; *B*: Messkasten; *C*: Flasche für Spülwasser; *1*, *2*: Messstellen am Rohr; *3*: Anbohrung am Gewindestück des Rohres; *4*: Regulierhahn; *5*: Schauglas; *6*: Pitotrohr.

wurde hier der Zulauf zu dem weiter unten beschriebenen Versuchskanal angebracht. An der mittleren Öffnung sass der Wasserstandsanzeiger. An die unterste Öffnung wurde das Versuchsrohr angeschlossen.

Die Rohre waren aus Messing gezogen und hatten eine Wandstärke von etwa 1·2 mm. Sie hatten eine gesamte Länge von 165 cm (vgl. Fig. 4). An dem auf der Figur linken Ende trugen sie ein aus einer Messingplatte gedrehtes Einlaufstück *a*, das einen sanft abgerundeten Einlauf hatte. Vermittels einer Überwurfmutter wurden sie in der untersten Öffnung des WEISSBACH-Apparates befestigt. Auf der rechten Hälfte trug das Rohr zwei Messstellen zur Messung des Druckgefälles. Beide Stellen waren 75 cm voneinander entfernt; sie waren derart eingerichtet,

dass das Rohr an vier um 90° auseinanderliegenden Stellen angebohrt war. Über diese Bohrung war ein Hohlring geschoben, der einen kleinen Rohrstutzen trug.

Gleich hinter der zweiten Messstelle trug das Rohr ein Gewindestück, mit dem es in den Messkasten B eingeschraubt war, in dem das PITOT-Rohr beweglich angeordnet war. Dieses Gewindestück war ebenfalls mit einer dünnen Bohrung versehen, so dass man den statischen Druck im Austrittsquerschnitt des Rohres messen konnte.

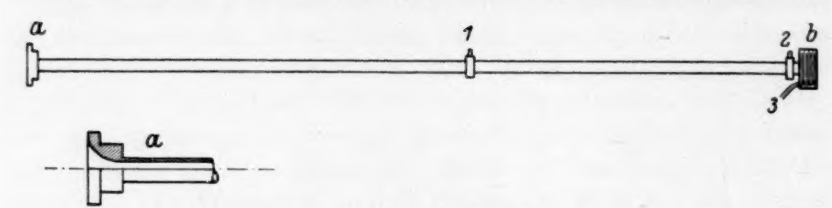


Fig. 4. Das Versuchsrohr.

a: Einlaufstück; *b*: Gewindestück; *1*, *2*: Messstellen für den Druckabfall; *3*: Anbohrung zur Messung des Druckes im Auslaufquerschnitt.

Das PITOT-Rohr konnte durch geeignete Führungen in wagerechter und senkrechter Richtung messbar verschoben werden. Da seine Mündung gerade im Austrittsquerschnitt des Versuchsrohres lag, so wurde der Staudruck selbst angezeigt durch das Manometer, wenn sein einer Schenkel mit der Anbohrung des Gewindestückes, der andere mit dem PITOT-Rohr verbunden war.

3. Gründe für die Gestaltung des Rohres.

Die Gründe für die Gestaltung des Rohres waren diese: bekanntlich stellt sich die Geschwindigkeitsverteilung nicht sofort beim Eintritt in das Rohr her, sondern benötigt zu ihrer Ausbildung eine gewisse Anlaufstrecke. Im Einlaufquerschnitt strömt die ganze Flüssigkeit gleich schnell, als wenn gar keine Reibung vorhanden wäre. Diese macht sich allmählich von den Wänden ausgehend bemerkbar, bis ihre Wirkung in die Mitte reicht und damit die Geschwindigkeitsverteilung ausgebildet ist. Die Länge der Anlaufstrecke bestimmt sich nach SCHILLER[1]) zu:

$$x = 0{\cdot}115\, a \cdot R.$$

Da die Strömung in der Anlaufstrecke einen grösseren Widerstand hat, als wenn sie schon ausgebildet wäre, so tritt dort ein zu-

[1]) H. SCHILLER, Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Heft 248, 1922. Z. angew. Math. u. Mechanik 2, 96. 1922.

sätzlicher Druckverlust auf. Dieser ist nach SCHILLER 1·16 Geschwindigkeitshöhen, wozu noch 1 Geschwindigkeitshöhe kommt wegen der Beschleunigung der Flüssigkeit im Einlauf. Deshalb mussten auch beide Messstellen für das Druckgefälle aus dem Anlauf herausgelegt werden. Für den besonderen vorliegenden Zweck hatte diese Anordnung noch einen weiteren Vorteil. Betrachtete man die abnormen Flüssigkeiten als festen Körpern ähnlich, so war der Gedanke naheliegend, dass sie bei der Zähigkeitsmessung am Anfang des Rohres plastiziert würden, und dann annähernd wie Flüssigkeiten weiter strömten. Bei der hier getroffenen Anordnung der Messstellen für das Druckgefälle war man von dem Einwand befreit, dass man eine Plastizierungsarbeit und eine Zähigkeit nebeneinander misst. Bei Kautschuklösungen war ja schon bewiesen, dass so etwas nicht in Frage kam, weil die Messungen so durchgeführt waren, dass immer dieselbe Flüssigkeitsmenge zu der Messung benutzt wurde. Irgendwelche Plastizierung hätte sich sofort in einem Abfall der scheinbaren Zähigkeit kundgeben müssen. B. RABINOWITSCH hat sich so gesichert, dass er nicht nur mit einer Kapillarenlänge bei verschiedenem Druckgefälle mass, sondern sich in verschieden langen Kapillaren gleiche Druckgefälle herstellte. Er konnte nämlich bei seiner Anordnung nicht dieselbe Flüssigkeitsmenge für einen durchgehenden Versuch verwenden.

Einen anderen Einfluss der Kapillarenlänge hat vor einiger Zeit H. STAUDINGER[1]) festgestellt. Der Verfasser[2]) hat versucht, diese Beobachtungen zu deuten. Bei der Fortsetzung dieser Untersuchung wird die Richtigkeit der gemachten Annahmen nachgeprüft werden.

Die Manometer.

Die Manometer bestanden aus U-förmig gebogenen Glasröhren von etwa 1 cm Weite und 50 cm Länge. Zu jedem Schenkel führte ein Gummischlauch, der mit einer Messstelle verbunden war. Man las also direkt die Druckdifferenz zwischen den Messstellen ab. Hinter den Glasrohren befand sich ein in $^1/_2$ mm geteilter Massstab und ein Spiegel, der eine parallaxenfreie Ablesung ermöglichte.

Für die Messung der Geschwindigkeitsverteilung genügte ein solches Manometer nicht. Die Ablesegenauigkeit war ungefähr $^1/_2$ mm.

---

1) H. STAUDINGER und W. HEUER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2937. 1929.
2) H. KROEPELIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 3061. 1929.

Der Fehler der Messung ist um so kleiner, je höher die zu messende Geschwindigkeit ist. Da die Geschwindigkeit v gleich ist

$$v = \sqrt{2gh},$$

so ergibt sich durch Differenzierung:

$$dv = \frac{1}{2\sqrt{2gh}} \cdot dh = \frac{1}{2v} dh.$$

Der Messfehler ist also der Geschwindigkeit selbst umgekehrt verhältnisgleich. Das geschilderte Manometer konnte also nur bis zu Geschwindigkeiten von etwa 25 cm mit Vorteil benutzt werden.

Für die kleineren Geschwindigkeiten wurde ein Mikromanometer benutzt. Es war genau so gebaut wie das eben beschriebene grosse Manometer. Es war jedoch nur 20 cm lang; das Glasrohr hatte 4 mm Durchmesser und trug direkt eine Millimeterteilung. Die Rückseite war mit Milchglas überfangen. Dieses kleine Manometer konnte messbar geneigt werden. Die richtige Einstellung des Manometers wurde dadurch nachgeprüft, dass sich die Menisken in beiden Schenkeln gleich hoch einstellen mussten, wenn diese direkt miteinander verbunden waren. Wenn während der Messung die Schräglage des Manometers geändert werden musste, so wurde stets zur Kontrolle ein Druck bei zwei Neigungen gemessen.

Besondere Vorkehrungen (Spülvorrichtung).

Die bis hierher beschriebene Anordnung ist die gleiche, wie man sie für die Untersuchung einer normalen Flüssigkeit treffen würde; für die Versuche an abnormen Flüssigkeiten mussten noch weitere Vorkehrungen getroffen werden. Es war ja durchaus möglich, dass die untersuchten Systeme eine gewisse Festigkeitsgrenze zeigten. Kamen sie in die Messstellen oder in die Verbindungsleitungen zu den Manometern, so konnten sie grosse Fehler verursachen, dadurch dass der Druck in Wirklichkeit grösser war als der abgelesenen Höhe der Flüssigkeitssäule im Manometer entsprach. Es war deshalb unbedingt nötig Vorsorge zu treffen, dass sich in den Manometern, den Leitungen und den Messstellen, vor allem in dem engen Pitot-Rohr, nur Wasser befand. Dieses wurde auf folgende Weise erreicht: Oben auf den Weissbach-Apparat wurde eine tubulierte Flasche C (Fig. 3) gestellt, die mit Wasser gefüllt war. Mit diesem Wasser von höherem Druck wurden die Manometer gefüllt, während sie von den Messstellen abgeschlossen waren. Darauf wurde die Verbindung mit der Wasser-

flasche unterbrochen und mit den Messstellen hergestellt. Das Wasser aus den Manometern floss durch die Messstellen solange aus, bis sich der richtige Druck im Manometer eingestellt hatte. Durch das ausströmende Wasser wurden die Messstellen gespült, so dass sich in ihnen, sowie in der Leitung zum Manometer stets nur reines Wasser befand. Ferner hat man bei dieser Anordnung noch den Vorteil, dass man die Manometereinstellung nachführen kann. Trotzdem benötigen die Messungen an den kolloiden Lösungen noch geraume Zeit. Man hat gleichzeitig darauf zu achten, dass die Durchflussmengen die gleichen bleiben und muss jeden Punkt mehrmals messen. Besonders die Messungen der kleinen Geschwindigkeiten sind sehr langwierig, weil das Manometer verhältnismässig langsam folgt. Je länger aber das Pitot-Rohr in der Strömung steht, um so grösser ist die Wahrscheinlichkeit, dass es sich durch Gelflöckchen verstopft, die sich über seine Mündung hängen. Die Messung eines Geschwindigkeitsprofils nahm durchschnittlich 8 bis 12 Stunden in Anspruch.

Einen grossen Nachteil hatte freilich das ganze Messverfahren; es war sehr langwierig und verhältnismässig ungenau bei kleinen Geschwindigkeiten. Gerade die kleinen Geschwindigkeitsgradienten schienen jedoch besonders interessant. Es war bei den grossen Rohrdurchmessern möglich, die scheinbare Zähigkeit aus Durchflussversuchen zu bestimmen in einem solchen Gebiet der Gradienten, das auch mit dem Couette-Apparat erreichbar war. Bisher sind keine Messungen veröffentlicht, bei denen sich die Messbereiche dieser beiden Anordnungen überschnitten hätten. Es schien deshalb besonders wichtig, einen Vergleich derselben Lösung in beiden Apparaten zu machen.

B. Der Versuchskanal.

Weil aber die Messung der Geschwindigkeitsverteilung im Rohr bei diesen kleinen Geschwindigkeiten zu ungenau geworden wären, wurde zu einem Ausweg geschritten. Es wurde nämlich ein Kanal von geeigneten Abmessungen gebaut, an dessen Oberfläche die Geschwindigkeitsverteilung der Strömung durch aufgestreute Aluminiumbronze sichtbar gemacht wurde. Der Kanal war so tief, dass die Strömung auf seiner Oberfläche vom Boden her nicht mehr beeinflusst wurde und so einer Strömung zwischen unendlich ausgedehnten parallelen Wänden entsprach.

a) Die Geschwindigkeitsverteilung im unendlich tiefen Kanal.

Auch die Geschwindigkeitsverteilung in diesem Falle ist parabolisch, wie man leicht aus folgender Überlegung sieht:

$$-\tau \cdot 2 \cdot h \cdot l = \frac{dp}{dx} \cdot 2y \cdot \lambda l; \qquad \tau = \eta \frac{dv}{dy},$$

$$-\eta \frac{dv}{dy} = \frac{dp}{dx} \cdot y,$$

$$-dv = \text{const} \cdot y\,dy,$$

$$v = -\frac{1}{2} y^2 \cdot \text{const} + \text{Const},$$

$$0 = -\frac{1}{2} y^2 \cdot \text{const} + \text{Const},$$

$$\text{Const} = \frac{1}{2} y^2 \,\text{const},$$

$$v = \text{const}\,(y^2 - y^2).$$

b) Der Aufbau des Kanals.

In einem grösseren mit Blech ausgeschlagenen Holzkasten befand sich der eigentliche Kanal, der aus zwei parallelen Holzbrettern bestand, die paraffiniert waren. Eine sehr gute Paraffinierung war die Vorbedingung für hinreichend genaue Messungen. Die Flüssigkeit durfte sich auf keinen Fall an den Wänden kapillar hochziehen. Der Zufluss befand sich auf dem einen Ende im Boden des grösseren Kastens. Dadurch, dass der eintretende Flüssigkeitsstrahl senkrecht nach oben ging, während die Strömung im Kanal wagerecht verlief, wurde vermieden, dass sich etwa unter der Oberfläche eine strahlartige Strömung ausbildete, wie es hätte sein können, wenn die Flüssigkeitszuführung ebenfalls in wagerechter Richtung erfolgt wäre. Einige Zentimeter hinter dem Zufluss befand sich ein Gleichrichter, der den Zweck hatte, grössere Wirbel zu unterdrücken. Er bestand aus einer ganzen Anzahl länglicher Zellen von Quadratquerschnitt von etwa 5 cm Länge und war aus Weissblech gefertigt. Hinter dem Gleichrichter folgte ein engmaschiges Sieb. Die Einströmung in den eigentlichen Kanal wurde durch sanft gebogene Bleche geleitet.

Am anderen Ende war der Kanal durch ein Brett abgeschlossen, welches über die ganze Breite des äusseren Kastens reichte. Rechts und links vom Kanal war es nur 1 cm niedriger als die Kanalwände. In der Mitte, wo es den eigentlichen Kanal abschloss, war es noch 2 cm niedriger. So konnte die Strömung im Kanal unter einem Druckabfall von höchstens 2 cm stattfinden. Die Länge des Kanals war 120 cm bei einer Breite von 1·5 cm, damit eine genügend grosse Anlauflänge zur Verfügung stand und wirklich eine ausgebildete Strömung beobachtet werden konnte.

c) Die Geschwindigkeitsmessung im Lichtbild.

Die Messung der Geschwindigkeit der aufgestreuten Aluminiumteilchen geschah photographisch. Es wurde ein mit einem Zeiss-Tessar (relative Öffnung 4·5) ausgrüsteter Apparat so über dem Kanal montiert, dass das Bild annähernd natürliche Grösse erreichte. Der Verschluss war geeicht worden und zeigte nur sehr geringe Fehler. Die Beleuchtung geschah durch zwei 150 W-Nitralampen. Es war sehr wichtig, die Flüssigkeitsoberfläche in richtiger Weise zu bestreuen. Die Aluminiumbronze musste in kleinen, nicht zu grossen Inselchen auf der Flüssigkeit schwimmen und deren Zahl durfte nicht so gross sein, dass die Flüssigkeitsbewegung gestört wurde. Damit die leuchten-

Tabelle 1. **Photographische Messung des Geschwindigkeitsprofils im Versuchskanal.**

Gemessene Geschwindigkeit in Millimetern; r Abstand von der Mitte in Millimetern; $y = \frac{r}{a}$; a = halbe Breite des Kanals; auf die Höchstgeschwindigkeit bezogene Geschwindigkeit, beobachtet und berechnet. In der letzten Spalte ist der Querschnitt angegeben, in dem die Geschwindigkeiten gemessen sind. Alle Angaben beziehen sich auf das vergrösserte Lichtbild. Um die tatsächlichen Geschwindigkeiten zu finden, sind alle Werte im Verhältnis von 15:25·5 zu verkleinern. $\mathfrak{v}_m = 12·5$.

$\mathfrak{v}$	r	$\frac{r}{a}$	$\frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{v}_m}$ gem.	$\frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{v}_m}$ ber.	Querschnitt-Nr.
5	10	77	40	41	I
11	4	31	88	91	VI
10	5	38·5	80	85	V
4·8	10·5	81	37	36	V
6·5	8·5	65	52	57·5	VI
6	9·5	73	48	47·6	VI
11	5	38·5	88	87	VII
9·8	6·8	52	78	73	VII
4·5	10·5	81	36	34	VII/VIII
7	8·5	65	56	58	VII/VIII
9·5	7	54	76	71	VIII
4·8	10·3	79	38	37·5	VIII
8·5	8	61	68	63	IX
10	6	46	80	79	IX
6·5	9·5	73	52	47	IX
5	10	77	40	40·5	IX
6·8	9·2	71	54	50	IX
11	5	38·5	88	85	IX
8	8	61·5	64	62	IX
4·8	10	77	38	40·5	X
12	1·5	16	96	97	
8·5	7·5	57·5	67	68	X

den Flitter sich genügend vom Hintergrund abhoben, durfte die Belichtungszeit nur $^1/_2$ Sekunde betragen. Zur bequemeren Auswertung wurden die Aufnahmen auf extra hartes Papier vergrössert und darauf unter Zuhilfenahme eines Stechzirkels auf $^1/_2$ mm genau ausgemessen. Die Zehntelmillimeter wurden geschätzt.

Die in der Tabelle 1 wiedergegebenen Messungen der Geschwindigkeitsverteilung an Wasser zeigen, dass die erwartete parabolische Verteilung auch beobachtet wird, und dass der Aufbau in Ordnung ist.

C. Der Couette-Apparat.

Ferner wurde ein Zähigkeitsmesser nach Couette benutzt, der in der von Hatschek verbesserten Form im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie in Berlin-Dahlem nach den dortigen Erfahrungen gebaut war.

Es wurde als lästig empfunden, dass das Zentrieren des Apparates im Verhältnis zu den Messungen zu lange Zeit in Anspruch nimmt. Da der Zentrierkopf sich genau über den Zylindern befindet und verhältnismässig gross ist, kann man durch einen Blick von oben die geschehene Zentrierung nicht feststellen.

Es wurde infolgedessen eine kleine, aber sehr wesentlich erscheinende und sehr viel Zeit ersparende Veränderung an dem Apparat angebracht. Die ganze Zentriervorrichtung wurde an einer Führung befestigt, die mit Schraube und Trieb senkrecht auf- und abbewegt werden konnte. Unten wurde auf den äusseren Zylinder eine Zentrierschablone gelegt. Dieses war ein in der Mitte geteiltes Messingplättchen, das auf der Unterseite auf den Durchmesser des äusseren Zylinders abgedreht war, so dass es genau hineinpasste. Das ganze Plättchen war dann genau zentrisch durchbohrt worden. Der Durchmesser der Bohrung war ein ganz klein wenig grösser als der Durchmesser des inneren Zylinders. Dann liess man an drei Punkten der Bohrung einige Tröpfchen Lötzinn auffliessen und schabte diese sorgfältig mit dem Taschenmesser bis der innere Zylinder gerade durch die Bohrung ging. Nachdem der Apparat senkrecht aufgestellt war (was sich mit seinen drei Fussschrauben leicht bewerkstelligen liess), wurde am Zentrierkopf der innere Zylinder so eingestellt, dass er beim Senken der Zentriervorrichtung mittels des Triebes genau durch die Bohrung ging. Steht der Apparat nicht genau senkrecht, so geht die untere Schutzplatte wohl durch die Bohrung hindurch, der freihängende Zylinder aber klemmt. Die ganze Zentrierung und Aufstellung ist in 5 bis 6 Minuten zu erledigen. Solange man den Apparat nicht verrückt, kann man eine Messung nach der anderen machen, ohne eine neue Zentrierung vornehmen zu müssen, da durch die Schwalbenschwanzführung der innere Zylinder stets senkrecht gehoben und wieder gesenkt wird. Ferner hat man durch das glatte Einfahren des Innenzylinders durch die Schablone auch noch eine Kontrolle darüber, dass der Apparat senkrecht steht.

Die Eichung des Apparates geschah in üblicher Weise durch die Bestimmung der Schwingungsdauer des inneren Zylinders allein und nach seiner Belastung mit Messingzylindern vom bekannten Trägheitsmoment.

Schubspannungs- und Geschwindigkeitsverteilung im Couette-Apparat.

Es ist schon von Wo. Ostwald darauf hingewiesen worden, dass die Geschwindigkeitsverteilung zwischen den koaxialen Zylindern des Couette-Apparates nicht linear ist, auch bei der Untersuchung normaler Flüssigkeiten. Die Abweichung von der Linearität hängt von der Form des Apparates ab. Im folgenden wird kurz eine Ableitung gegeben für die Verteilung der Schubspannung und der Geschwindigkeit bei normalen Flüssigkeiten.

a) Schubspannungsverteilung.

An der Oberfläche des inneren Zylinders greift ein Moment an, das ihn verdreht. Seine Grösse ist

$$M = R_1 \cdot 2\pi R_1 \cdot h \cdot \tau.$$

Die Verteilung der Schubspannungen in Abhängigkeit vom Radius findet man aus der Bedingung, dass das Moment für jeden Radius den gleichen Wert haben muss. Wir bedienen uns bei der Ausrechnung folgender Bezeichnungen:

τ = Schubspannung,
R_1 = innerer Halbmesser,
R_0 = äusserer Halbmesser,
r = veränderlicher Halbmesser,
h = Höhe des Zylinders,
η = Zähigkeit,
v = Geschwindigkeit,
v_0 = Geschwindigkeit des äusseren Zylinders,
$R_0 - R_1 = \Delta r_0$; $r = R_1 + \Delta r$.

Man findet so:

$$M = r \cdot 2 \cdot \pi r h \cdot \tau = \text{const}; \quad \tau = \frac{K_1}{r^2}.$$

Um ein möglichst übersichtliches Bild zu erhalten, wollen wir alle Grössen dimensionslos darstellen. Die Schubspannung am äusseren Zylinder ist:

$$\tau_0 = \frac{K_1}{R_0^2},$$

und für das Verhältnis der Schubspannung τ zu der am äusseren Rande τ_2 erhalten wir:

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{R_0^2}{r^2} = \frac{(R_1 + \Delta r_0)^2}{(R_1 + \Delta r)^2},$$

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{\left(\frac{R_1}{\Delta r_0} + 1\right)^2}{\left(\frac{R_1}{\Delta r_0} + \frac{\Delta r}{\Delta r_0}\right)^2}.$$

Zur weiteren Übersichtlichkeit fügen wir noch die Bezeichnungen ein:

$$\frac{\Delta r}{\Delta r_0} = x; \quad \frac{R_1}{\Delta r_0} = A.$$
$$0 \leqq x \leqq 1.$$

So erhalten wir als Endformel:

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{(A+1)^2}{(A+x)^2} = \frac{\left(1+\frac{1}{A}\right)^2}{\left(1+\frac{x}{A}\right)^2}.$$

Man sieht also, dass die dimensionslos gemachte Schubspannungsverteilung allein abhängt von den durch den Parameter A gegebenen Abmessungen des Apparats. A ist aber das Verhältnis des inneren Halbmessers zur Spaltweite. Damit man sich von den Abweichungen der Schubspannung von der Linearität ein anschauliches Bild machen kann, ist ihre Verteilung für $A = 20$, 10, 5, 3 und 2 berechnet worden.

Tabelle 2. Schubspannungsverteilung im Couette-Apparat.

$$x = \frac{\Delta r}{\Delta r_0}; \quad \frac{R_1}{\Delta r_0} = A; \quad \tau_0 = 100.$$

$A = 20.$

x :	0·0	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9
$\frac{\tau}{\tau_0}$:	110·3	109·1	108	107	106	105	104	103	102	101

$A = 10.$

x :	0·0	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9
$\frac{\tau}{\tau_0}$:	120·1	117·7	115·4	113	111	109	107	105	103	101

$A = 5.$

x :	0·0	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9
$\frac{\tau}{\tau_0}$:	144	138·4	133·1	128·2	123·5	119	114·8	110·8	107	103·4

$A = 3.$

x :	0·0	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9
$\frac{\tau}{\tau_0}$:	177·8	166·5	156·3	146·9	138·4	130·5	123·5	116·9	110·8	104·2

$A = 2.$

x :	0·0	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9
$\frac{\tau}{\tau_0}$:	225·0	204·1	186·0	170·1	156·3	144·0	133·1	123·5	114·8	107·0

b) Geschwindigkeitsverteilung.

Ganz ähnlich berechnet sich die Geschwindigkeitsverteilung für eine normale Flüssigkeit. Man geht wieder von der gleichen Beziehung aus wie oben, in der man für τ einführt $\eta \frac{dv}{dx}$:

$$2\pi r \cdot \frac{dv}{dr} \cdot h \cdot r \cdot \eta = \text{const}, \qquad \frac{dv}{dr} = +\frac{K_1}{r^2}, \qquad v = -\frac{K_1}{r} + K_2, \qquad v_0 = -\frac{K_1}{R_0} + K_2.$$

Aus der Bedingung, dass die Flüssigkeit am inneren Zylinder ruhen soll, ergibt sich eine Beziehung zwischen den beiden Konstanten K_1 und K_2:

$$0 = -\frac{K_1}{R_1} + K_2$$

$$K_2 = +\frac{K_1}{R_1}.$$

Hiermit erhalten wir für die Geschwindigkeit am äusseren Zylinder:

$$v_0 = -\frac{K_1}{R_0} + \frac{K_1}{R_1} = K_1\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_0}\right)$$

und können jetzt K_1 durch v_0 und die beiden Halbmesser ausdrücken:

$$K_1 = v_0 \frac{R_0 R_1}{(R_0 - R_1)}.$$

Für die Geschwindigkeit v ergibt sich so:

$$v = -v_0 \frac{R_1 \cdot R_0}{R_1 - R_0} \cdot \frac{1}{r} + v_0 \frac{R_0}{R_1 - R_0}.$$

Führen wir jetzt wieder die Abkürzung x und A ein, so erhalten wir, wenn wir wieder die dimensionslose Darstellung wählen:

$$\frac{v}{v_0} = -\frac{R_1(R_1 + \varDelta r_1)}{\varDelta r_0} \cdot \frac{1}{R_1 + \varDelta r} + \frac{R_1 + \varDelta r_1}{\varDelta r_0}$$

$$\frac{v}{v_0} = \left(1 + \frac{R_1}{\varDelta r_0}\right)\left(1 - \frac{1}{1 + \dfrac{\frac{\varDelta r}{\varDelta r_0}}{\frac{R_1}{\varDelta r_0}}}\right)$$

$$\frac{v}{v_0} = (1 + A)\left(1 - \frac{1}{1 + \frac{x}{A}}\right).$$

Die Geschwindigkeit hängt also ebenfalls nur ab von der verhältnismässigen Spaltweite des Apparats. Für die gleichen Werte von A wie oben wurde die Verteilung ausgerechnet und in Zahlentafeln wiedergegeben. Der üblichen Ausführung des COUETTE-Apparats entspricht ein Wert von $A = 5$.

Tabelle 3. Geschwindigkeitsverteilung im Zähigkeitsmesser nach COUETTE, in Abhängigkeit von der verhältnismässigen Spaltweite.

$A = 20.$

x : 1	0·9	0·8	0·7	0·6	0·5	0·4	0·3
$\frac{v}{v_0}$: 1	0·905	0·808	0·711	0·612	0·512	0·412	0·310
x : 0·20	0·10	0·05	0·025	0·010	0·0		
$\frac{v}{v_0}$: 0·208	0·104	0·052	0·026	0·0105	0·0		

Tabelle 3 (Fortsetzung).

			$A = 10.$				
x : 1	0·9	0·8	0·7	0·6	0·5	0·4	0·3
$\frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{v}_0}$: 1	0·908	0·825	0·720	0·623	0·524	0·423	0·320
x : 0·2	0·1	0·05	0·025	0·010	0·0		
$\frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{v}_0}$: 0·216	0·109	0·055	0·027	0·0105	0·0		
			$A = 5.$				
x : 1	0·95	0·90	0·8	0·7	0·6	0·5	0·4
$\frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{v}_0}$: 1	0·958	0·916	0·828	0·737	0·643	0·545	0·444
x : 0·3	0·2	0·1	0·05	0·025	0·010	0·0	
$\frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{v}_0}$: 0·340	0·230	0·118	0·059	0·030	0·012	0·0	
			$A = 3.$				
x : 1	0·95	0·90	0·8	0·7	0·6	0·5	0·4
$\frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{v}_0}$: 1	0·962	0·923	0·828	0·737	0·667	0·571	0·471
x : 0·3	0·2	0·1	0·05	0·025	0·010	0·0	
$\frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{v}_0}$: 0·364	0·250	0·129	0·066	0·033	0·013	0·0	
			$A = 2.$				
x : 1	0·95	0·90	0·8	0·7	0·6	0·5	0·4
$\frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{v}_0}$: 1	0·966	0·931	0·857	0·778	0·692	0·600	0·500
x : 0·3	0·2	0·1	0·05	0·025	0·016	0·010	0·0
$\frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{v}_0}$: 0·392	0·273	0·143	0·074	0·037	0·024	0·015	0·0

III. Die Durchführung der Messungen.

A. Die Herstellung der Gelatinelösung.

a) Auflösung.

Wie bereits oben erwähnt wurde, benötigt man zur Durchführung einer Messung ungefähr 300 Liter Flüssigkeit. Da der Vorratskasten nicht direkt geheizt werden konnte, wurden die Lösungen in Mengen von je 50 Litern in einem Kupferkessel hergestellt. Dieser war durch Ammonrhodanid mit einer Schutzschicht von Kupferrhodanid überzogen, wie es in der Färberei üblich ist. Die Gelatinelösungen, um die es sich hier vorwiegend handelt, wurden derart hergestellt, dass die nötige Menge der pulverförmigen Gelatine 1 Tag lang in Wasser angequollen wurde. Dann wurde der Vorratskasten mit etwa 250 Liter Wasser gefüllt, die eine Temperatur von über 40° hatten. Die angequollene Gelatine wurde in 50 Liter Wasser von 80° aufgelöst und dann

zum Wasser hinzugefügt. Die Lösung wurde im Vorratskasten einige Tage belassen, bevor sie verwendet wurde. Ihre Zähigkeit wurde mit einem kleinen Kapillarviscosimeter dauernd verfolgt.

b) Sterilisierung.

Sterilisiert wurde durch Einrühren von Toluol. Wenn dies alle 3 Tage wiederholt wurde, erwiesen sich die Lösungen als hinreichend haltbar.

Da die Abkühlungsbedingungen nicht genügend beherrscht werden konnten, bildeten sich zuweilen Gallerten; dann musste die gesamte Lösung auf über 40° erwärmt werden. Oft war es kaum möglich, durch die Sinnesprüfung und durch das Kapillarviscosimeter zu unterscheiden, ob man noch ein Sol oder schon eine Gallerte vor sich hatte.

Sofort zu entscheiden zwischen Gallerte und Sol war hingegen, wenn man Durchflussversuche anstellte. Hatte man es mit einem Sol zu tun, so erhielt man die üblichen, mit dem treibenden Druckgefälle anwachsenden Durchflussmengen. Das Manometer stand vollkommen ruhig während der Messung, zu jedem Druck gehörte eindeutig eine bestimmte Durchflussmenge. Hatte sich indessen eine Gallerte gebildet, so zeigte das Manometer ausserordentlich starke Schwankungen, die ein Viertel bis die Hälfte des ganzen Standes ausmachten, und dies, obgleich die Gallerte in der Flügelpumpe kräftig durchgewirbelt und zerrissen war. Auch die Sole zeigten Anomalien, wenn sie sofort nach dem Hochpumpen untersucht wurden. Demnach können auch bei Gelatine die Anomalien nicht auf grössere Strukturen zurückgeführt werden, die in der Pumpe zerstört werden müssten. Diese vorläufigen Beobachtungen liessen die Ausführung der geplanten Versuche möglich erscheinen.

B. Die Durchführung eines kennzeichnenden Versuchs.

Das Einsetzen des Rohres.

Die Durchführung eines kennzeichnenden Versuchs sei jetzt ausführlich beschrieben.

Bei Messungen im laminaren Gebiet kommt es sehr darauf an, dass das Versuchsrohr gut ausgerichtet ist. Eine Krümmung des Rohres führt dazu, dass das Geschwindigkeitsmaximum aus der Rohrachse herausläuft und man bei der Messung keine symmetrische Geschwindigkeitsverteilung erhält.

Das Rohr wurde zuerst mit seinem Gewinde in den Messkasten eingeschraubt und dann mit der Überfangmutter am Weisbach-Apparat befestigt. Mit Hilfe einer Libelle wurde das Rohr durch Verstellung des Messkastens genau waagerecht gestellt.

Nachdem das Rohr eingesetzt und ausgerichtet war, wurde der Weissbach-Apparat mit Wasser gefüllt und die Mitte des Rohres aufgesucht.

Eine Kontrolle war dadurch möglich, dass man die laminare Geschwindigkeitsverteilung mit Wasser aufnahm. Die gemessenen Werte mussten symmetrisch zur Mitte liegen und mit den berechneten übereinstimmen. Dann war die Mitte richtig bestimmt und das Rohr gut ausgerichtet. Bei dem 1 cm-Rohr wurde zuweilen darauf verzichtet, die ganze Geschwindigkeitsverteilung aufzunehmen, da schon bei einer verhältnismässig geringen Geschwindigkeit Turbulenz eintrat und deshalb die Messungen nicht sehr genau waren. Man konnte sich dann damit begnügen, die Geschwindigkeit in der Mitte zu bestimmen. Bei der laminaren Strömung einer normalen Flüssigkeit ist die Maximalgeschwindigkeit gerade das Doppelte der mittleren Geschwindigkeit. Da die Messgenauigkeit, wie oben dargelegt, bei höheren Geschwindigkeiten verhältnismässig genauer ist, war diese Probe hinreichend, namentlich wenn auch noch an zwei symmetrisch zur Mitte gelegenen Punkten die Geschwindigkeit gemessen wurde.

In der Tabelle 4 ist die laminare Geschwindigkeit dimensionslos aufgetragen. Das heisst: die Geschwindigkeiten sind auf die Maximalgeschwindigkeit, die Entfernungen x von der Rohrachse auf den Halbmesser als Einheit bezogen. In der Tabelle 12b ist eine Messung der laminaren Geschwindigkeitsverteilung wiedergegeben.

Tabelle 4. Parabolische Geschwindigkeitsverteilung, dimensionslos dargestellt.

x:	0·0	0·1	0·2	0·3	0·35	0·4	0·45	0·5	0·55	0·6	0·65
$\frac{v}{v_m}$:	100	99	96	91	87·8	84	79·7	75	69·9	64	59·5
x:	0·7	0·75	0·8	0·825	0·85	0·875	0·9	0·925	0·95	0·975	
$\frac{v}{v_m}$:	51	44	36	32	28	22·5	19	14·8	10	5	

Die Durchführung der Messungen.

War so alles in Ordnung befunden worden, so wurde zur eigentlichen Messung an der Gelatinelösung geschritten. Das Wasser wurde vollständig aus dem Weissbach-Apparat entfernt und die Gelatinelösung eingefüllt. Dann wurden mit dieser zuerst Durchflussversuche gemacht, um über die Grösse der Anomalien Aufschluss zu erhalten.

Hierbei wurden bestimmte Durchflussmengen am Abschlusshahn des Messkastens eingestellt. Gemessen wurden sie mit Messgläsern und Stoppuhr. Bei den kleinen Durchflussmengen wurden bis zu 40 Sekunden, bei den höheren Geschwindigkeiten nach Möglichkeit 10 bis 20 Sekunden genommen. Da alle Versuche von

einem Beobachter allein durchgeführt wurden, verlangten sie zwar einen erheblich grösseren Zeitaufwand, als wenn man mit Hilfskräften gearbeitet hätte. Dafür entschädigte die erreichte höhere Genauigkeit. So konnten die Durchflussmengen auf 1 bis 2 % genau gemessen werden. Jede Messung wurde vier- bis fünfmal wiederholt. Zwischen den einzelnen Messungen wurde jedesmal das Manometer abgelesen und die Messstellen gespült, wie es oben beschrieben worden ist. Dabei war darauf zu achten, dass das Manometer sofort von den Messstellen getrennt wurde, nachdem man es zu dem vermuteten Stand geführt hatte.

Ergebnisse der Mengenmessung an Gelatine und Baumwollgelb.

Wie aus den Tabellen 5 und den Fig. 5 ersichtlich ist, bekommt man auch bei diesen Messungen Kurven von derselben Form, wie sie bisher bekannt waren. Sie scheinen am Anfang sowie bei hohen Geschwindigkeiten ziemlich gerade zu sein. Benutzt man aber ein Mikromanometer, so kann man auch schon am Anfang, bei kleinen Geschwindigkeiten, eine deutliche Krümmung feststellen. Man sieht ferner (Tabelle 5a, b, Fig. 5), dass die Gelatine durch das Hochpumpen in den WEISSBACH-Apparat verändert wird: sie wird sehr deutlich dünnflüssiger. Trotzdem bleibt die Anomalie erhalten. Für die Messungen hat diese Empfindlichkeit den Nachteil, dass man nicht an der gleichen Flüssigkeit die Geschwindigkeitsverteilung und die Abhängigkeit der Durchflussmenge vom Druck feststellen kann. Die Messungen vermögen aber doch darüber zu entscheiden, ob wirklich ein fester Zylinder um die Rohrachse herum vorhanden ist.

Tabelle 5. Durchflussversuche an Gelatinelösung.
p in Millimeter Wassersäule. Q (Durchflussmenge) in Kubikzentimeter pro Sekunde.

a) 0·4 % ige Lösung; seit 3 Tagen im Apparat.

Δp:	0·95	1·35	1·55	1·80	2·2	2·75	4·8	8·85
Q:	0·27	0·31	0·46	0·55	0·85	1·23	2·8	6·3

b) Dieselbe Lösung, frisch hochgepumpt.

Δp:	0·15	0·55	2·15	4·65	6·85	9·5	12·1
Q:	0·18	0·47	1·9	4·3	6·8	10	12·8

c) Neue Lösung, 0·4 % ig, frisch hochgepumpt.

Δp:	0·4	0·5	0·75	0·85	1·05	2·95	3.35	3·5
Q:	0·16	0·20	0·33	0·37	0·44	1·50	1·70	1·76
Δp:	6·5	6·75	13·55	19·3	23·5	27·00	31.25	
Q:	3·5	3·7	9·0	14	18	21·5	26	

Tabelle 6. Durchflussversuche an Baumwollgelblösung.

a)	Δp:	0·76	0·94	1·1	1·23	1·46	2·1	2·3	2·5
	Q:	3·6	4.6	6·1	7·0	9·1	16·6	18.75	23·0
b)	Δp:	1·3	1·5	2·05	2·5	3·4	4·75	9·6	
	Q:	8·6	9·2	16·7	22·5	35	52	100	

Zu Versuch a) war die Lösung seit 4 Tagen im Apparat, zu Versuch b) wurde sie frisch hochgepumpt.

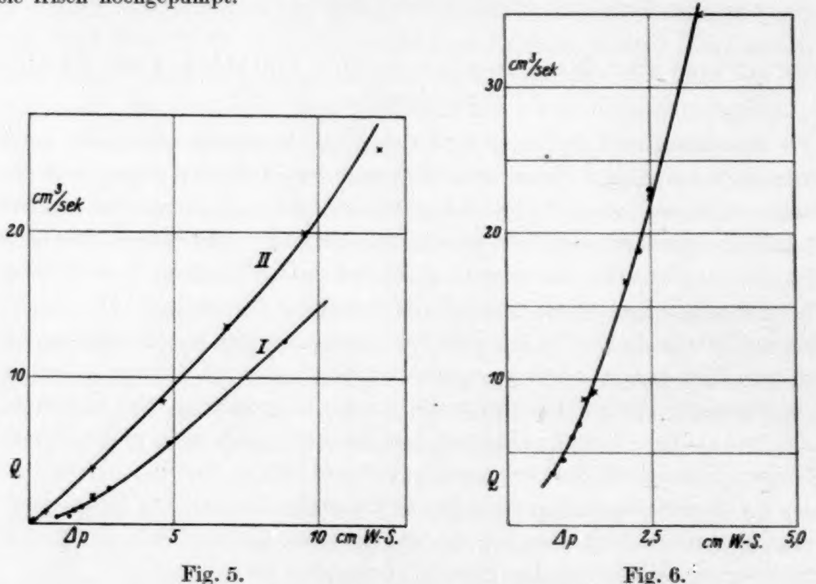


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 5. Durchflussmengen an Gelatine.

Schaulinie I: Messungen an einer 0·4%igen Gelatinelösung, die einige Tage ruhig im Weissbach-Apparat gestanden hatte. Schaulinie II: Messungen an derselben Lösung, gleich nachdem sie in den Weissbach-Apparat gepumpt worden war.

Fig. 6. Durchflussmessungen an Baumwollgelb.

Die mit Punkten eingezeichneten Messungen wurden an der Lösung gemacht, die einige Tage ruhig im Weissbach-Apparat gestanden hatte, die mit einem Kreuz gezeichneten Werte wurden an einer frisch hochgepumpten Lösung gewonnen. Aus der Figur geht hervor, dass eine salzhaltige Baumwollgelblösung durch das Pumpen nicht verändert wird.

Auch die Durchflussmessungen an Baumwollgelblösungen (Tabelle 6, Fig. 6) zeigen das gewohnte Bild. Diese Lösungen waren ausserdem weniger veränderlich als die Gelatine, die nach 1 tägiger Ruhe im Weissbach-Apparat deutlich zäher geworden ist. Infolgedessen eignet sich das Baumwollgelb zu einer genauen Durchführung besser

als Gelatine. Besonders die vergleichenden Messungen der scheinbaren Zähigkeit im Rohr und im COUETTE-Apparat bei gleichen Geschwindigkeitsgradienten müssen an Baumwollgelb durchgeführt werden.

Nachdem die Durchflussversuche beendigt waren, wurde die Messung der Geschwindigkeitsverteilung in Angriff genommen. Zahlreiche Versuche wurden in dem 6 mm-Rohr durchgeführt mit einem PITOT-Rohr von 0·8 mm Durchmesser. Von diesen Messungen seien nur einige wiedergegeben. Da das Rohr verhältnismässig eng und das PITOT-Rohr etwas weit war, sind diese Versuche nicht sehr genau. Jedoch konnte schon aus ihnen entnommen werden, dass die Geschwindigkeitsverteilung einer abnormen Flüssigkeit von einer Parabel nicht allzu sehr abweicht und dass man von einer Festigkeit bei ihnen nicht sprechen kann.

Zur Frage der Fliessfestigkeit.

Nach den Ansätzen von BINGHAM, SZEGVARI, REINER u. a.[1]) sollen die Abweichungen vom HAGEN-POISEUILLEschen Gesetz dadurch bedingt sein, dass die abnormen Flüssigkeiten in Wirklichkeit feste Körper sind. Infolgedessen fliesst die strömende Masse, vor allem am Rande des Rohres, während in der Mitte ein fester Pfropfen sich befindet, der mit steigender Strömungsgeschwindigkeit, d. h. Schubspannung, immer mehr zusammenschmilzt. Den Halbmesser dieses festen Zylinders kann man aus den Durchflussversuchen berechnen. Da, wie erwähnt, die Eigenschaften der Gelatinelösungen sehr durch die mechanische Behandlung beeinflusst werden, wurden die Durchflussmessungen zur Berechnung verwandt, die nach den Messungen der Geschwindigkeitsverteilung gemacht worden waren. Dabei war die Flüssigkeit durch das nochmalige Hochpumpen sehr beansprucht worden, so dass der errechnete Halbmesser sicher kleiner war, als wenn man die Durchflussversuche an einer Lösung gemacht hätte, die die gleichen Eigenschaften hatte wie die, an der die Geschwindigkeitsverteilung gemessen war.

Berechnung des Halbmessers des festen Zylinders.

Die Berechnung des Halbmessers des starren Zylinders wurde folgendermassen ausgeführt:

---

[1]) Eine übersichtliche Zusammenstellung aller bisher gemachten Ansätze siehe bei O. KRAEMER und R. V. WILLIAMSON, J. Rheology 1, 83. 1929.

Die Durchflussmenge errechnete sich nach REINER zu:

$$Q' = \frac{\pi a^4 p}{8\eta l}\left(1 - \frac{4}{3}\frac{r_0}{a} + \frac{1}{3}\left(\frac{r_0}{a}\right)^4\right).$$

Hierin bedeutet r_0 den Halbmesser des festen Zylinders. Dieser hängt vom Druckgefälle ab:

$$r_0 = \frac{2l}{p} \mid \vartheta \mid.$$

ϑ ist die sogenannte „Fliessfestigkeit". Ersetzt man mit Hilfe der letzten Gleichung r_0 und führt noch den sogenannten „fiktiven" Zähigkeitskoeffizienten f ein, so erhält man, wenn man noch den Klammerinhalt gleich dem Verhältnis des fiktiven zum „echten" Zähigkeitskoeffizienten setzt:

$$\frac{f}{f'} = 1 - \frac{2{\cdot}667}{\varDelta p} \cdot \frac{\vartheta l}{a} + \frac{5{\cdot}33\ldots}{\varDelta p^4}\left(\frac{\vartheta l}{a}\right)^4.$$

Teilt man beide Seiten durch die Zähigkeit des Dispersionsmittels, so erhält man die relative Zähigkeit. Der Klammerausdruck gibt dann das Verhältnis der „scheinbaren" zur „echten" Zähigkeit an.

Zur numerischen Berechnung führen wir noch folgende Abkürzungen ein: Für die bei einem gegebenen Rohr gleichbleibende Konstante $2{\cdot}667 \cdot \frac{l}{a}$ setzen wir A. Den „echten" bzw. „fiktiven" relativen Zähigkeitskoeffizienten nennen wir f bzw. f'. Die kleinen beigeschriebenen Ziffern geben die Nummer des Versuchs an, der zur Berechnung verwendet wurde.

Wenn die Theorie von REINER stimmt, so muss sich f als Konstante erweisen. Führen wir die angegebenen Abkürzungen ein, so erhalten wir:

$$f_1 = f_1'\left(1 - A \cdot \frac{\vartheta}{\varDelta p_1}\right)$$

$$f_2 = f_2'\left(1 - A \cdot \frac{\vartheta}{\varDelta p_2}\right)$$

$$f_1' - f_2' = A\frac{\vartheta}{\varDelta p_1} f_1' - A \cdot \frac{\vartheta}{\varDelta p_2} f_2' = A\vartheta\left(\frac{f_1'}{\varDelta p_1} - \frac{f_2'}{\varDelta p_2}\right)$$

$$\vartheta = \frac{(f_1' - f_2')\varDelta p_1 \varDelta p_2}{(\varDelta p_2 f_1' - \varDelta p_1 f_2')A}$$

$$f_1 = f_1'\left(1 - \frac{(f_1' - f_2')\varDelta p_2}{\varDelta p_2 f_1' - \varDelta p_1 f_2'}\right)$$

$$f_1 = \frac{f_1' f_2' (\varDelta p_2 - \varDelta p_1)}{\varDelta p_2 f_1' - \varDelta p_1 f_2'}.$$

Ferner ist:

$$\vartheta = \frac{(f_i' - f_i)\varDelta p_i}{A f_i'}$$

$$r_0' = \frac{2l}{\varDelta p} \mid \vartheta \mid$$

$$\frac{r_0'}{a} = \frac{3}{4}\left(1 - \frac{f_i}{f_i'}\right).$$

Tabelle 7. Berechnung der Konstanten f und des Halbmessers r_0 des festen Zylinders nach M. Reiner.

Δp:	1·05		3·5		6·5		13·5		19·5	27·5
f':	10		8·5		7·8		6·45		5·55	5·4
f:		8·6	7·75	7·4		5·6		3·0		
$\frac{r_0}{Q}$:		0·057	0·066	0·096		0·19		0·375		

Aus der Tabelle 7 geht hervor, dass die „echte" Zähigkeit f auch schon für die ersten Messungen keine Konstante ist, sondern einen ausgesprochenen Gang zeigt. Mit zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle nehmen die Werte ständig ab. Auch die mit den f'- und f-Werten berechneten Halbmesser des „festen Zylinders" wachsen mit zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle stark an, anstatt abzunehmen. Für die in der Tabelle 8 wiedergegebenen Messungen wird der errechnete Halbmesser sogar 0·75 bzw. 1. Hieraus geht hervor, dass die angestellten Betrachtungen nicht von richtigen Voraussetzungen ausgegangen sind. M. Reiner hat denn auch allgemeinere Ansätze entwickelt, um diese Erscheinungen zu deuten[1]).

Tabelle 8. Geschwindigkeitsverteilung einer 0·4%igen Gelatinelösung.

a) Der Durchmesser des Versuchsrohrs bei 6 mm, der des Pitot-Rohrs 0·8 mm. Die mittlere Geschwindigkeit war 17·3 cm pro Sekunde, der Geschwindigkeitsgradient betrug 105 sec^{-1}. In der Spalte 1 ist die Stellung des Pitot-Rohrs an einer festen Millimeterteilung gegeben, Spalte 2 gibt die Entfernung von der Rohrachse an, Spalte 3 $\left(y = \frac{r}{a}\right)$ die dimensionslos gemachte Entfernung, Spalte 4 den Staudruck q, Spalte 5 die Strömungsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}$, Spalte 6 die auf die gemessene Höchstgeschwindigkeit $\mathfrak{v}_m = 100$ bezogene Geschwindigkeit. Die für parabolische Geschwindigkeitsverteilung berechnete Höchstgeschwindigkeit ist 34·6 cm/sec.

$Q = 4{\cdot}9$ cm^3/sec. $\frac{r_0}{a} \approx 0{\cdot}75$.

T.-Str.	r	y	q	$\mathfrak{v}$	$\frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{v}_m}$
6·4	− 2·2	− 0·73	0·09	13·3	47·5
6·9	− 1·7	− 0·57	0·20	19·8	70
7·4	− 1·2	− 0·4	0·30	24·2	86·2
7·9	− 0·7	− 0·23	0·36	26·6	96
8·4	− 0·2	− 0·07	0·40	28·0	100
8·9	+ 0·3	+ 0·1	0·38	27·3	97·5
9·4	+ 0·8	+ 0·27	0·33	25·4	90·5
9·4	+ 0·8	+ 0·27	0·32	25·0	89
9·9	+ 1·3	+ 0·44	0·28	23·4	83
10·4	+ 1·8	+ 0·6	0·17	18·2	65
10·9	+ 2·3	+ 0·77	0·04	8·85	31·5

[1]) Auf diese Arbeit wird in der Fortsetzung dieser Arbeit näher eingegangen werden.

Tabelle 8 (Fortsetzung).

b) Die mittlere Geschwindigkeit bei diesem Versuch war 35·25 cm/sec, der Geschwindigkeitsgradient 200 sec^{-1}. Die für parabolische Geschwindigkeitsverteilung berechnete Höchstgeschwindigkeit ist 70·5 cm/sec. $Q = 9{\cdot}9\ cm^3/sec.\ \frac{r_0}{a} \approx 1!$

T.-Str.	r	y	q	v	$\frac{v}{v_m}$
5·9	— 2·75	— 0·92	0·05	9·9	16
6·4	— 2·25	— 0·75	0·5	31·2	51
6·9	— 1·75	— 0·59	0·96	43·4	59
7·4	— 1·25	— 0·42	1·30	50·5	82
7·9	— 0·75	— 0·25	1·63	56·5	92
8·4	— 0·25	— 0·08	1·80	59·5	97
8·75	+ 0·1	+ 0·03	2·0	62	100
8·9	+ 0·25	+ 0·08	1·90	61	99
9·4	+ 0·75	+ 0·25	1·75	58·5	95
9·9	+ 1·25	+ 0·41	1·3	50·5	82
10·4	+ 1·75	+ 0·58	1·0	44·2	72
10·9	+ 2·25	+ 0·75	0·4	28	45·5
11·4	+ 2·75	+ 0·91	0·1	14	22·7

c) Durchflussmessungen zu den vorstehenden Geschwindigkeitsprofilen der 0·4%igen Gelatinelösung.

Δp:	0·7	1·1	1·65	3·27	5·8	10·4	14·8	21
Q:	0·57	0·9	1·48	3·15	6·0	12·2	18·8	27·5
α:	5·3	5·22	4·8	4·45	4·14	3·73	3·37	3·27

Alle Messungen wurden an der frisch hochgepumpten Lösung gemacht.

Zur Bennennung der Eigenschaften abnormer Flüssigkeiten.

Bei dieser Gelegenheit mag noch kurz darauf eingegangen werden, dass über die Benennung der Eigenschaften dieser abnormen Flüssigkeiten vielfach keine Einigkeit besteht. Vielfach ist es üblich gewesen, von einer „Fliesselastizität“ der Flüssigkeiten zu sprechen. Dies hat insofern seine Berechtigung, als bei vielen von ihnen das Auftreten von elastischen Kräften tatsächlich nachgewiesen ist. Es sei nur hingewiesen auf die Versuche von W. R. Hess, E. Hatschek, H. Freundlich u. a.[1]). Besonders wichtig scheinen die Versuche von R. Reiger[2]) und seinen Mitarbeitern zu sein. Sie massen die Schwingungszeit eines an einem dünnen Draht aufgehängten Zylinders, der in anscheinend noch flüssiger Gelatinelösung eintauchte. Wären diese Flüssigkeiten nur zähe, so würde die Schwingungszeit länger werden. Tatsächlich beobachtete man eine Verkürzung der Schwingungszeit, damit ist das Auftreten elastischer Kräfte in solchen Lösungen einwandfrei nachgewiesen. Mit Hilfe dieser Messungen konnte R. Reiger den Gelatinierungsvorgang ebenso verfolgen wie durch die Messung des Drehungsvermögens für polarisiertes Licht.

---

[1]) H. Freundlich und W. Seifriz, Z. physikal. Ch. **107**, 233. 1923. [2]) C. O. Seitz, Ber. physikal.-medizin. Soc. Erlangen **58/59**, 242. 1928.

Die Eigenschaft der Flüssigkeiten hingegen, die in den Theorien von BUCKINGHAM, REINER u. a. eine so grosse Rolle spielt, ist ebenfalls vielfach als Elastizität bezeichnet worden. Hiervon sollte man aber ein für allemal absehen. Von Elastizität darf man nur sprechen,

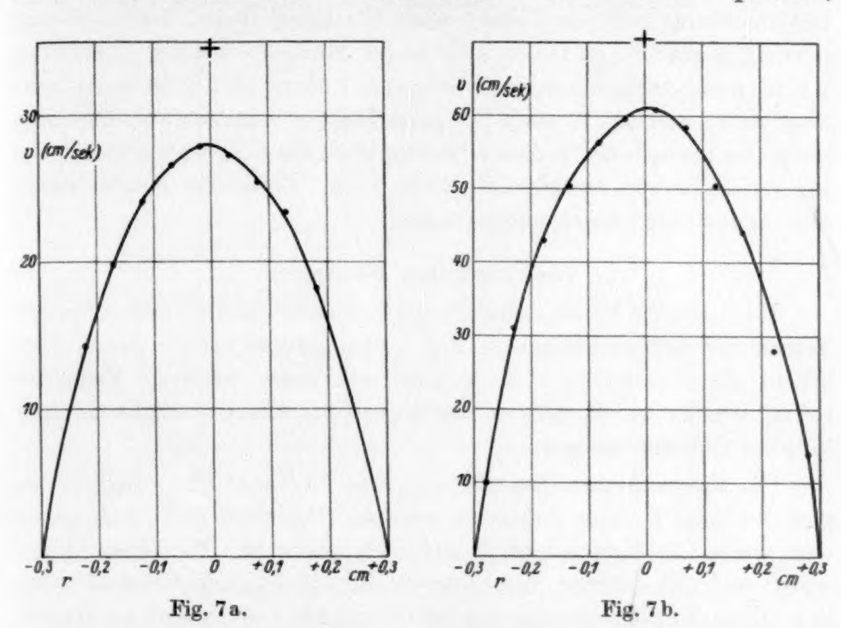


Fig. 7a und 7b. Messungen der Geschwindigkeitsverteilung an einer Gelatinelösung bei zwei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten. Die Figuren geben Messungen wieder, die an der gleichen Lösung kurz hintereinander gemacht worden sind. Die in Tabelle 8c wiedergegebenen Durchflussmessungen geben die Eigenschaften der Lösung während des Versuchs ziemlich zutreffend wieder. Da ein PITOT-Rohr von 0·8 mm Durchmesser in einem Versuchsrohr von 6 mm Durchmesser verwendet wurde, sind nur die Messungen in der Nähe der Achse ($r \sim 0{\cdot}15$ für Fig. 7a bzw. $r \sim 0{\cdot}25$ für Fig. 7b) hinreichend genau. Die Höchstgeschwindigkeit der parabolischen Verteilung gleicher Durchflussmenge ist durch ein Kreuz gekennzeichnet. Die Abweichung der gemessenen Höchstgeschwindigkeit von der berechneten beträgt 19% (Fig. 7a) bzw. 12% (Fig. 7b).

wenn die auftretenden Kräfte von der Entfernung eines Punktes aus seiner Ruhelage abhängen. Von Festigkeit ist zu reden, wenn man in einem Körper eine endliche Schubspannung aufrecht erhalten kann, ohne dass eine dauernde Bewegung von Teilen des Körpers gegeneinander notwendig ist. Bei den abnormen Flüssigkeiten aber kann man offenbar nur dann Schubspannung erzeugen, wenn man für eine Be-

wegung der Flüssigkeitsschichten gegeneinander sorgt. Eine Festigkeit ist ihnen daher nicht zuzusprechen. Hingegen ist es sehr wohl möglich, dass man in ihnen elastische Kräfte nachweisen kann. Schon die Beobachtung einer in einem Glase durcheinander gewirbelten Gelatinelösung zeigt, dass eine gewisse Elastizität da ist. Ist die Lösung normal geworden, so lassen sich in ihr keine merklichen elastischen Kräfte mehr nachweisen. So wurde eine Lösung im COUETTE-Apparat untersucht und zeigte auch bei ganz kleinen Schergeschwindigkeiten normales Verhalten. In dieser Lösung blieb die Schwingungsdauer des inneren Zylinders die gleiche wie in Luft. Elastische Kräfte waren also in ihr nicht mehr nachzuweisen.

Die endgültigen Messungen.

Nachdem die Versuchsanordnung verbessert worden war durch den Ersatz der Schlauchklemmen durch Hahnstücke, sowie durch Einsetzen eines engeren PITOT-Rohrs und eines weiteren Versuchsrohrs, wurden noch weitere Messungen der Geschwindigkeitsverteilung an Gelatine gemacht.

Die Vorgeschichte dieser Lösung war folgende: Ursprünglich war eine 0·4 %ige Lösung angesetzt worden. Da diese nicht zäh genug war, wurde die Konzentration auf 0·6 % gebracht. Die ganze Menge wurde auf 43° erwärmt und dann die hinzuzufügende Gelatinemenge in 50 Liter der 0·4 % igen Lösung bei 80° aufgelöst und sofort der Hauptmenge hinzugefügt. Die Abkühlung der Lösung wurde verfolgt und ist in der Tabelle 9 wiedergegeben.

Tabelle 9. Vorgeschichte der 0·6 %igen Gelatinelösung.

Tag:	1.	1.	1.	2.	2.	2.	2.
Zeit:	18 Uhr	21·5	23	12	15	17·5	23
Temperatur:	42°	35	33	23	21	19	18
α:					1·2		1·5
Tag:	3.	3.	4.	5.	5.	6.	7.
Zeit:	13 Uhr	17·5	13	10	21	19	16
Temperatur:	15°	14·5	13	12·5	11	10·5	10·2
α:	2		3·3	3·5	3·3	3	3

Am 7. Tage nach der Herstellung wurde mit den Messungen begonnen. Die Durchflussversuche an der frischen Lösung zeigt Tabelle 10 und Fig. 8, Schaulinie I. Die Anomalie war recht gut. Das weitere Rohr erlaubte, die Geschwindigkeit bis zur kritischen zu steigern, bei der das Einsetzen der Turbulenz zu erwarten war (die REYNOLDSsche

Zahl wurde mit der scheinbaren Zähigkeit errechnet). Die bei der höchsten Geschwindigkeit gemessene Durchflussmenge liegt auf dem Schaubild nicht im Zug der durch die vorhergehenden Messungen

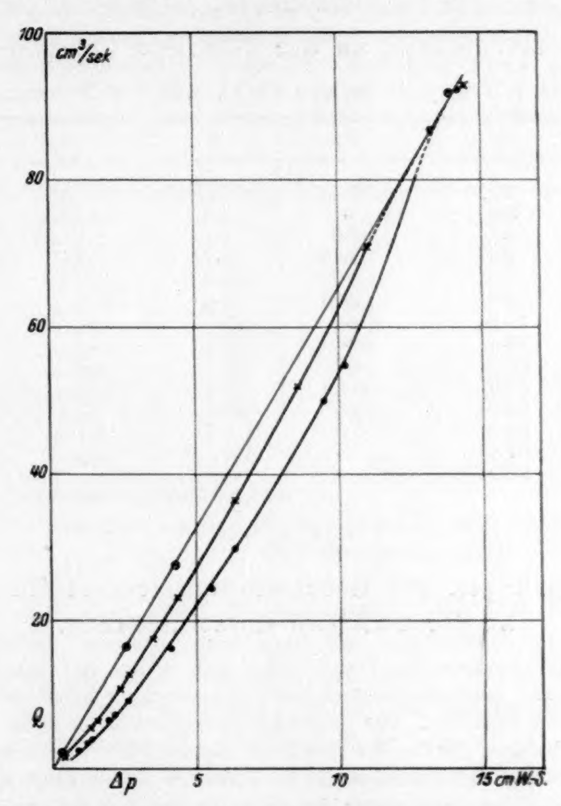


Fig. 8. Bestimmung der Durchflussmenge in ihrer Abhängigkeit vom treibenden Druck an einer Gelatinelösung.

Schaulinie I: Messung am 9. 12. 1929, Tabelle 10a. Schaulinie II: Messung am 17. 12. 1929, Tabelle 10b. Schaulinie III: Messung am 20. 12. 1929, Tabelle 10c. Aus der Figur ist ersichtlich, wie die Anomalie im Laufe der Zeit abnimmt, bis die Lösung normal geworden ist. Bemerkenswert ist, dass die Messpunkte zu dem höchsten Druck bei allen drei Messungen nahe zusammenliegen und annähernd auf der Geraden, die die Messung an der normalen Lösung wiedergibt.

bestimmten Linie. Sie liegt aber auf der Geraden, die durch den Nullpunkt und den vorhergehenden Messpunkt bestimmt ist. Das gleiche ist der Fall bei der einige Tage später vorgenommenen Messung der Durchflussmengen, die durch die Schaulinie II wiedergegeben werden.

Auch hier fällt der letzte Punkt heraus und liegt sehr nahe bei dem zur Schaulinie I gehörigen.

Tabelle 10.

Durchflussversuche an der 0·6%igen Gelatinelösung.

a) Messung am 9. 12. 29.

Δp	Q
0·95	2·57
1·25	3·5
1·4	4·1
2·0	6·6
2·2	7·35
2·65	9·3
4·2	16·5
5·6	24·4
6·4	30·0
9·5	50·0
10·3	55
13·1	84
13·3	87
14·3	92·5

b) Messung am 17. 12. 29.

Δp	Q
0·45	1·56
1·4	5·6
1·6	6·4
2·45	10·7
2·7	12·3
3·55	17·5
4·4	23·2
6·4	36·3
8·6	52
11·05	71
14·5	93

c) Messung am 20. 12. 29.

Δp	Q
0·35	2·15
2·6	16·5
4·35	27·5
14·0	92

Tabelle 11.

Messungen der Geschwindigkeitsverteilung an der 0·6%igen Gelatinelösung.

a) Der Durchmesser des Versuchsrohrs war 10 mm, der des PITOT-Rohrs 0·5 mm. Die für parabolische Geschwindigkeitsverteilung berechnete Höchstgeschwindigkeit ist 36 cm/sec. Der Geschwindigkeitsgradient ist 96 sec^{-1}. Die Bedeutung der einzelnen Spalten der Tabelle ist dieselbe wie in der Tabelle 8; jedoch ist der Staudruck q' in Teilstrichen des im Verhältnis 1:30 geneigten Mikromanometers gegeben. Für die Messung der kleineren Geschwindigkeiten wurde dem Manometer eine höhere Neigung bis zu 1:120 gegeben. $Q = 14·1$ cm^3/sec.

T.-Str.	r	y	q'	$\mathfrak{v}$	$\frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{v}_m}$
5·5	−4·5	−9	6·5	6·7	20·5
6·0	−4·0	−8	20	11·2	34·3
6·5	−3·5	−7	45	17·2	52·6
6·75	−3·25	−6·5	63	20·5	62·5
7·0	−3·0	−6	78	22·6	69
8·0	−2·0	−4	133	29·5	90
10·0	0	0	164	32·7	100
12·0	+2·0	+4	130	29·3	89·5
13·0	+3·0	+6	71	21·6	66
13·5	+3·5	+7	44	17·0	52
14·0	+4·0	+8	22	11·3	34·5

Tabelle 11 (Fortsetzung).

b) Messung an derselben Lösung. Die berechnete Höchstgeschwindigkeit für parabolische Verteilung ist 64·8 cm/sec, der Geschwindigkeitsgradient 173 sec^{-1}. Der Staudruck q ist in Teilstrichen des im Verhältnis 1:10 geneigten Mikromanometers gegeben; ein Teilstrich entspricht 0·1 mm Geschwindigkeitshöhe. Die Lösung hatte ihre abnormen Eigenschaften gegenüber der Messung unter a) geändert (siehe Tabelle 10).

T.-Str.	r	y	q	$\mathfrak{v}$	$\frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{v}_m}$
5·35	− 4·55	− 9·1	2·7	9·4	16·5
5·9	− 4·0	− 8	17·5	20·3	35·7
6·9	− 3·0	− 6	74	38·8	68
8.9	− 1·0	− 2	156	55·3	97·5
9·9	− 0	− 0	164	57	100
10·9	+ 1·0	+ 2·0	159	56	97
11·9	+ 2·0	+ 4·0	131	51·7	91
12·5	+ 2·6	+ 5·2	106	45·6	80
12·9	+ 3·0	+ 6·0	77	38·9	70
13·5	+ 3·6	+ 7·2	44·5	30·2	53
14·0	+ 4·1	+ 8·2	20·5	20·8	36·5
14·5	+ 4·6	+ 9·2	5·5	12·1	21·5

Q: gemessen: **25·4** cm³/sec.

Q: berechnet aus dem gemessenen Profil: **24·8** cm³/sec.

Differenz: **2·5**%.

Es scheint also, dass die scheinbare Zähigkeit zuletzt nicht mehr abnimmt, sondern dass man das sogenannte Strukturgebiet durchschritten hat, und dass nun das Hagen-Poiseuillesche Gesetz gilt. Leider war es nicht möglich, die Geschwindigkeit noch weiter zu steigern und den Sachverhalt zu prüfen. An Kautschuklösungen konnte auch bei sehr grossen Geschwindigkeitsgradienten immer noch eine weitere Abnahme der scheinbaren Zähigkeit beobachtet werden.

Nach weiteren 3 Tagen zeigte die Lösung keine Zähigkeitsanomalien mehr. Die Abhängigkeit der Durchflussmengen vom Druck war linear. Die erhaltene Gerade ging durch den Nullpunkt und durch den bei den vorigen Messungen herausgefallenen höchsten Messpunkt. Dass die Turbulenz bei der berechneten Geschwindigkeit nicht gleich einsetzt, wird oft beobachtet. Wenn man alle Störungen sorgfältig vermeidet, kann man die laminare Strömung noch aufrecht erhalten bei Reynoldsschen Zahlen, die das Sechs- bis Zehnfache der kritischen betragen. Um den Einsatz der Turbulenz zu erzwingen, erzeugt man im Einlauf eine grosse Störung dadurch, dass man die

Verschlussscheibe des WEISBACH-Apparates ganz nahe an den Einlauf heranschiebt. Trotzdem änderten sich Durchflussmenge und Druck nicht sehr; es waren am Manometer nur ganz langsame und geringe Schwankungen zu beobachten.

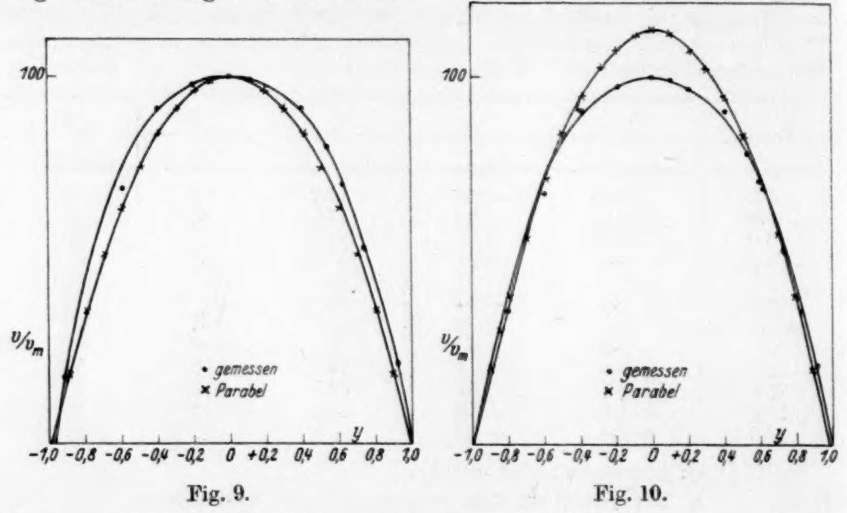


Fig. 9. Fig. 10.

Fig. 9 und 10. Dimensionslose Darstellung einer gemessenen Geschwindigkeitsverteilung.

Auf beiden Figuren ist die in Tabelle 11 b wiedergegebene, an einer 0·6 % igen Gelatinelösung gemessene Geschwindigkeitsverteilung dimensionslos dargestellt. Zum Vergleich damit ist in Fig. 9 eine Parabel eingezeichnet, die einer Verteilung mit der gleichen Höchstgeschwindigkeit entspricht. In Fig. 10 ist die Parabel eingezeichnet, die einer laminaren normalen Geschwindigkeitsverteilung bei der gleichen Durchflussmenge entspricht. Aus Fig. 9 sieht man, dass die gemessene (durch Punkte gekennzeichnete) Verteilung bis $y = 0{\cdot}9$ oberhalb der parabolischen (durch Kreuze bezeichneten) liegt. Aus Fig. 10 geht hervor, wie sehr die gemessene Verteilung gegenüber der errechneten abgeflacht ist. Obwohl diese in der Mitte sehr viel unter der berechneten liegt und am Rande nur sehr wenig darüber, ergibt sich für beide Verteilungen dennoch die gleiche Durchflussmenge, weil y bei der Berechnung quadratisch eingeht.

Geschwindigkeitsverteilung im Übergangsgebiet.

Zur näheren Aufklärung wurde die Geschwindigkeitsverteilung bei diesen Bedingungen gemessen. Wie aus der Tabelle 13 hervorgeht, bekommt man bald solche Werte, die zu einer parabolischen Verteilung gehören, bald aber solche, die darauf hinweisen, dass das Geschwindigkeitsprofil gegenüber einer Parabel stark abgeflacht ist.

Der Strömungszustand ist also gerade auf der Grenze zwischen dem laminaren und dem turbulenten Gebiet. In der Tabelle sind die verschiedenen Messungen nicht in der Reihenfolge aufgeführt wie sie gemacht wurden, sondern nach den Abständen von der Rohrachse geordnet, damit man die Schwankungen der Geschwindigkeit an den einzelnen Punkten des Querschnittes deutlich sieht.

Man sieht an diesem Beispiel sehr gut, dass die Messung der Geschwindigkeitsverteilung weiterführt als die der Durchflussmengen allein.

Tabelle 12. **Laminare Strömung einer normalen 0·6%igen Gelatinelösung.**

a) Höchstgeschwindigkeit.

Berechnet:	128	163	198·5	240 cm/sec
Gemessen:	127	160	199	237 „

b) Geschwindigkeitsverteilung.

T.-Str.	r	y	q (cm)	$\mathfrak{v}$	$\frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{v}_m}$ gem.	$\frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{v}_m}$ ber.
10·0	0	0	8·2	127	100	100
11·0	+ 1·0	+ 0·2	7·6	122	96	96
11·5	+ 1·5	+ 0·3	7·1	118	93	91
11·9	+ 1·9	+ 0·38	6·2	110	86·5	86
12·5	+ 2·5	+ 0·5	4·9	98	77	75
13·5	+ 3·5	+ 0·7	2·4	66	52	51
14·0	+ 4·0	+ 0·8	1·1	46·5	36·5	36

Tabelle 13. **Schwankungen des Strömungszustandes bei höheren Geschwindigkeiten.**

T.-Str.	r	y	q (cm)	$\mathfrak{v}$
10·0	0	0	28·4	237
			22·4	210
6·0	− 4·0	− 0·8	5·35	102
			6·1	109
13·0	+ 3·0	+ 0·6	14·6	170
			15·5	174

Die Messungen der Geschwindigkeitsverteilung an der eben erwähnten Gelatinelösung sind in den Tabellen 10, 11 und 12, sowie auf der Fig. 9 wiedergegeben worden.

Die Zuverlässigkeit der Messungen und ihre Kontrolle.

Für die Zuverlässigkeit einer Geschwindigkeitsverteilungsmessung hat man zwei Proben. Einmal müssen die symmetrisch zur Mitte gelegenen Messungen die gleichen Werte ergeben. Ausserdem muss die aus dem Geschwindigkeitsprofil berechnete Durchflussmenge mit der gemessenen übereinstimmen. Die Berechnung geschieht graphisch. Man kann entweder das Geschwindigkeitsprofil als solches auftragen und den Inhalt des aus ihm bei der Umdrehung um die Achse entstehenden Körpers aus Kegelstümpfen zusammensetzen, deren Höhe und Halbmesser man aus dem gezeichneten Profil ermittelt (Fig. 10). Man kann auch so vorgehen, dass man die gemessenen Geschwindigkeiten nicht gegen den Halbmesser, sondern gegen sein Quadrat aufträgt. Bei dieser Art der Auftragung sieht man auch sofort, ob die Geschwindigkeitsverteilung parabolisch ist oder nicht. Im ersten Fall erhält man eine gerade Linie. Der Inhalt der von den beiden Koordinatenachsen und der Geschwindigkeitskurve umschlossenen Fläche ist bis auf einen Faktor gleich dem durchgeflossenen Volumen. Die Fig. 11 zeigt eine solche graphische Bestimmung der Durchflussmenge. Sie stimmt sehr gut mit der gemessenen überein. Eine so gute Übereinstimmung wie in diesem Fall findet man nicht stets. Da der Radius quadratisch eingeht, trägt ein Fehler der Geschwindigkeitsmessung in der Nähe der Wand unverhältnismässig viel zum Gesamtfehler bei; gleichzeitig sind die Messungen der kleineren Geschwindigkeiten schon an und für sich mit einem grösseren Fehler behaftet. Eine Übereinstimmung innerhalb ungefähr 5 bis 6% kann noch für genügend erachtet werden.

Die Bestimmung der Durchflussmenge aus dem Flächeninhalt der gegen das Quadrat des Halbmessers aufgetragenen Geschwindigkeitsverteilung kann man sich so plausibel machen:

Man denke sich den Umdrehungskörper, der die Geschwindigkeitsverteilung über dem Rohrquerschnitt darstellt, in eine grosse Anzahl von Hohlzylindern aufgeteilt. Dann ist die Durchflussmenge gleich der Summe des Inhalts aller Hohlzylinder:

$$Q = \sum_i^i Q_i .$$

Der Raum eines Hohlzylinders ist:

$$Q_i = \pi (R_{i+1}^2 - R_i^2) \cdot \bar{v}_i .$$

Hier bedeutet $\bar{v}_i$ die mittlere Geschwindigkeit in dem i-ten Hohlzylinder. Das auf der Fig. 11 schraffierte Stück ist demnach gleich $\frac{Q_i}{\pi}$; die Grundlinie ist ja gleich $R_{i+1}^2 - R_i^2$. Die Summe aller dieser Flächenstücke gibt also bis auf den Faktor π und einen vom Massstab abhängigen Faktor die gesamte Durchflussmenge an, wie oben behauptet wurde.

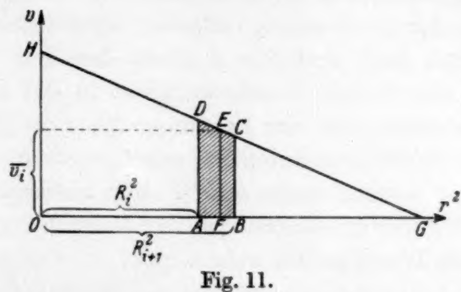


Fig. 11.

Beispiel: Für die Berechnung der Durchflussmenge aus der gemessenen Geschwindigkeitsverteilung:

Auf der Fig. 12 sind die gemessenen Werte durch Kreuze bezeichnet und durch eine Linie III verbunden. Ausserdem ist ein-

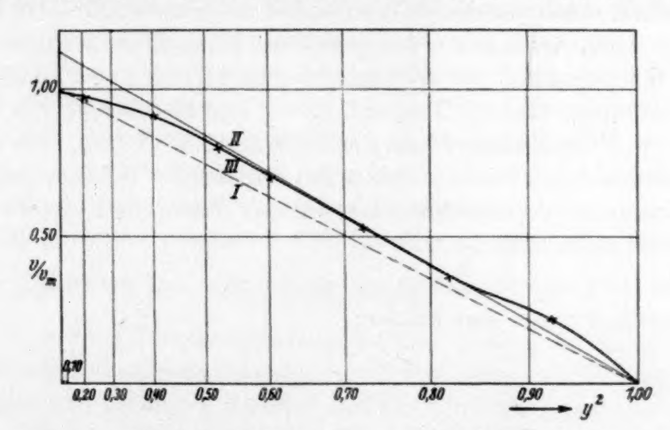


Fig. 12. Zeichnerische Bestimmung der Durchflussmenge.

Als Ordinate sind eingetragen die Werte von $\frac{v}{v_m}$, als Abszisse die Werte von y^2. Schaulinie I: Parabolische Geschwindigkeitsverteilung einer Strömung, die die gleiche Höchstgeschwindigkeit hat wie die gemessene. Schaulinie II: Parabolische Verteilung einer Strömung für die gleiche Durchflussmenge. Schaulinie III: Gemessene Geschwindigkeitsverteilung (Tabelle 11b).

getragen als Schaulinie I die Geschwindigkeitsverteilung einer normalen laminaren Strömung von gleicher Höchstgeschwindigkeit. Man sieht, dass die gemessenen Werte durchweg höher liegen. Als Schaulinie II ist die Geschwindigkeitsverteilung einer normalen Schichtenströmung eingetragen, die die gleiche Durchflussmenge ergibt wie die gemessene Verteilung. Die Höchstgeschwindigkeit ist hier bedeutend grösser: die gemessene Höchstgeschwindigkeit beträgt nur 88 % davon. Die Linie der gemessenen Verteilung nähert sich der Geraden I nur langsam und liegt erst für $y > 0{\cdot}85$ darüber. Da nach dem oben Gesagten eine höhere Geschwindigkeit in der Nähe der Rohrwand verhältnismässig viel zur Erhöhung der Durchflussmenge beiträgt, wird hier der anfangs auftretende (bis $y \sim 0{\cdot}4$) in die Augen fallende Fehlbetrag wieder ausgeglichen. Für abnorme Flüssigkeiten muss also bei der hier gewählten Art der Darstellung die Schaulinie der v stets einen Wendepunkt haben.

Der Massstab der Zeichnung ist so gewählt, dass dem Wert $y=1$ eine Strecke von 20 cm entspricht; der gemessenen Höchstgeschwindigkeit von 57 cm entspricht eine Länge von 10 cm. Der Inhalt der von den Koordinatenachsen und der Schaulinie III umschlossenen Fläche ist 100·5 cm². Um die Durchflussmenge in Kubikzentimeter zu erhalten, muss man diesen Wert ausser mit π noch mit einem Faktor multiplizieren, der sich aus den gewählten Massstäben bestimmt. Die Werte für $\mathfrak{v}$ sind auf der Zeichnung im Verhältnis 1 : 5·7 verkleinert. Daher entsteht also ein Faktor 5·7. — Der Halbmesser des Rohrs beträgt in Wirklichkeit $^1/_2$ cm; sein Quadrat ist $^1/_4$ cm. Da er auf der Zeichnung auf 20 cm gedehnt ist, müssen die Werte von y^2 auf ein Achtzigstel verkleinert werden, um die Werte von r^2 in Quadratzentimeter zu erhalten.

Die 110·5 cm² der Zeichnung werden also auf das richtige Mass zurückgeführt durch den Faktor:

$$\frac{\pi 5{\cdot}7}{80} = 0{\cdot}223.$$

Man findet so als Durchflussmenge:

$$Q = 24{\cdot}8 \text{ cm}^3/\text{sec}.$$

Gemessen sind

$$Q = 25{\cdot}4 \text{ cm}^3/\text{sec}.$$

Der Fehler beträgt also 2·5 %.

Berechnet man die Durchflussmenge durch Zerlegung des Geschwindigkeitsprofils in Kegelstümpfe, so ergibt sich eine fast vollkommene Übereinstimmung mit den gemessenen Werten, jedoch ist das eben angewandte Berechnungsverfahren genauer.

Besprechung der Ergebnisse.

Eine dimensionslose Darstellung der Geschwindigkeitsverteilung ist in der letzten Spalte der Tabellen gegeben. Die gemessene Höchstgeschwindigkeit ist jeweils gleich 100 gesetzt. Eine zeichnerische Darstellung gibt die Fig. 9. Hingegen ist in Fig. 13 das gemessene Geschwindigkeitsprofil verglichen mit der Geschwindigkeitsverteilung einer normalen Flüssigkeit bei der gleichen Durchflussmenge. Hier ist die Maximalgeschwindigkeit der parabolischen Verteilung gleich 100 angenommen. Man sieht, dass das Geschwindigkeitsprofil einer abnormen Flüssigkeit im Vergleich zu dem einer normalen abgeflacht ist. Dies muss stets der Fall sein, wenn die Schubspannung langsamer wächst als proportional mit dem Geschwindigkeitsgefälle. Auch auf diesen Figuren sieht man, dass von einem festen Zylinder nicht die Rede sein kann. Man wird sich also damit begnügen, dass die Schubspannung auch bei den abnormen Flüssigkeiten stets durch eine Bewegung hervorgerufen wird. Nur ist die Abhängigkeit bei den abnormen Flüssigkeiten eben eine andere als bei den gewöhnlichen. Die elastischen Eigenschaften treten bei den Strömungsvorgängen solcherart, wie sie hier untersucht worden sind, nicht in Erscheinung. Ein theoretischer Zusammenhang zwischen elastischen Kräften und Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz scheint bisher nicht zu bestehen. Daher erscheint es zweckmässig, vorerst von der scheinbaren Zähigkeit der abnormen Flüssigkeiten zu sprechen wie bisher.

Zusammenfassung.

1. Es werden Versuchsanordnungen beschrieben, die ermöglichen, die Geschwindigkeitsverteilung in strömenden abnormen Kolloiden im Rohr, zwischen parallelen Wänden und im Couette-Apparat zu untersuchen. Die Geschwindigkeitsverteilung im Couette-Apparat wird für normale Flüssigkeiten und für verschiedene Spaltweiten des Apparates berechnet, ebenso die Schubspannung. Die Ergebnisse sind in Tabellen wiedergegeben.

2. Es werden Durchflussversuche und Geschwindigkeitsmessungen an abnormen Kolloiden, insbesondere Gelatine, mitgeteilt. Es

ergab sich, dass die Geschwindigkeitsverteilung gegenüber der einer normalen Flüssigkeit abgeflacht ist, wie es zu erwarten war. Kolloide, die keine Zähigkeitsanomalien zeigen, strömen wie normale Flüssigkeiten.

Die Untersuchung wird an anderen Systemen fortgeführt.

Diese Arbeit wurde ausgeführt mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der ich auch für die Gewährung eines Forschungsstipensdiums zu danken habe.

Die Versuche wurden durchgeführt im Institut für angewandte Mechanik der Universität Göttingen. Herrn Prof. Dr. L. Prandtl danke ich für die Bereitstellung der Institutsmittel, sowie sein Interesse an dieser Arbeit.

Bücherschau.

Lehrbuch der chemischen Physik, von ARNOLD EUCKEN. XVI + 1037 Seiten mit 250 Figuren. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930. Preis geb. M. 56.—.

Die dritte Auflage des Grundrisses der physikalischen Chemie von A. EUCKEN ist unter dem Titel „Lehrbuch der chemischen Physik" erschienen. Der neue Titel des Werkes, dessen Umfang sehr gewachsen ist, soll die physikalische Einstellung des Buches unterstreichen. Es ist ein grosses Material, das darin zur Darstellung gelangt, und es mag zweifelhaft erscheinen, ob ein derartig umfang- und inhaltsreiches Buch noch als Lehrbuch für den Chemiestudierenden zu betrachten ist. Jedenfalls setzt es eine ausgesprochen physikalische Einstellung voraus und wird nur bei einer solchen voll gewürdigt werden können. Gewisse mathematische Vorkenntnisse sind daher Bedingung für die Lektüre, und mit vollem Recht ist die mathematische Einleitung, die in den früheren Auflagen sich befand, nun in Fortfall geraten.

Das Hauptgewicht des Buches scheint darauf gelegt zu sein, die Vielfältigkeit der Zusammenhänge der physikalisch-chemischen Erscheinung in möglichst exakter Weise klarzulegen. Es ist z. B. im Gegensatz zum Handbuch von NERNST nicht von einem bestimmten einheitlichen Standpunkt aus geschrieben. Die Beschreibung der physikalisch-chemischen Erscheinungen selbst, sowie alles Experimentelle und Apparative tritt vollkommen zurück. Besonders charakteristisch für das Buch ist seine strenge etwas schematische Gliederung, welche die Übersicht sehr erleichtert. Es wird daher häufig als Nachschlagebuch verwendet werden. Bei diesem Gebrauch wäre allerdings ein etwas reichlicherer oder mit mehr Sorgfalt ausgewählter Hinweis auf Originalarbeiten erwünscht. Dass die Darstellung ein in allen wesentlichen Zügen korrektes Bild gibt, braucht bei dem Verfasser nicht betont zu werden.

Der erste Teil „Die chemisch-physikalischen Erscheinungen der Wärmelehre" erfordert bei der Lektüre viel eigene Mitarbeit und wird bei genügender Hingabe den Weg zu einem wirklichen Verständnis ermöglichen. Dem Berichterstatter scheint die prinzipielle Bedeutung des NERNSTschen Wärmesatzes nicht genügend zum Ausdruck zu kommen, doch mag dies im Standpunkt des Autors begründet liegen. Zu dem Kapitel über Reaktionskinetik seien dem Berichterstatter einige Bemerkungen gestattet. Beim Begriff der „Ordnung" einer Reaktion (S. 588) scheint ihm die übliche von VAN 'T HOFF stammende Definition klarer zu sein. Weiterhin ist die Argumentation über den Mechanismus der SO_2-Oxydation zu SO_3 (S. 606) wenig überzeugend und die Diskussion des Mechanismus des Phosgenzerfalls (S. 607) überholt. Cl_3 wird hier nicht mehr als Zwischenstoff angenommen. Die fundamentale Rolle, die die Kettenreaktionen nach der heutigen Auffassung bei chemischen Reaktionen spielen, kommt weder hier bei den Dunkelreaktionen, noch später bei den Lichtreaktionen zum Vorschein. Der Name BODENSTEINS gehört wohl dort in den Zusammenhang. Der Gedanke, dass eine Molekelart in zwei Modifikationen existiere, von denen die aktive nur imstande sei zu reagieren (S. 614), stammt übrigens von ARRHENIUS (Z. physikal. Ch. **4**, 233. 1889). Die Auseinandersetzung der Theorie der monomolekularen Reaktionen entspricht nicht dem heutigen

Stand des Problems (S. 616). Die Dreierstosstheorie wurde übrigens von BORN und FRANCK mit ausdrücklicher Beschränkung auf nicht strahlende Prozesse vertreten (S. 619).

Der zweite Teil des Buches „Aufbau der Materie" liest sich leicht und flüssig. Er hat aber in vielen Partien mehr den Charakter eines Referats über die Ergebnisse der atomistischen Forschung und erspart sich die Mühe, ihre Methode, sowie die Notwendigkeit und Konsequenz ihrer Schlüsse, voll einsehen zu lassen. Bei einer neuen Auflage sollten besonders die Kapitel, die die spektroskopischen und photochemischen Fragen berühren, etwas revidiert werden. Die Ausführungen über die Höhenstrahlung (S. 705) sind durch die Versuche von BOTHE und KOLHÖRSTER überholt. Bei der Besprechung des photochemischen Äquivalentgesetzes sollte der Name STARKS nicht fehlen. Von einer katalytischen Wirkung des Lichts sollte man nicht mehr reden (S. 719). Das als Prototyp diskutierte Beispiel der photochemischen Jodwasserstoffzersetzung (S. 723) verläuft nicht nach dem dort angegebenen Mechanismus. Das Molekül wird primär zersetzt, nicht erst angeregt. Überhaupt wird in diesem Kapitel leider nicht genügend zwischen Molekülspaltung und Aktivierung unterschieden („Aktivierte Chlormolekel" S. 722 und 725). Der in diesem Zusammenhang erwähnte photochemische Verdünnungseffekt existiert nicht (GRÜSS 1923). Die knappe Darstellung des Vektormodells für das Atom wird kaum ein wahres Verständnis vermitteln können. Der Ausdruck „wasserstoffähnliche Spektren" (S. 755) ist ein Terminus technicus, der nicht für die dort besprochenen Spektren geprägt ist. Die Erwähnung der RUSSEL-SAUNDERSschen Nomenklatur (S. 788) gehört sachlich nicht zum Ein-, sondern Mehrelektronenproblem (S. 792) und ist nur dort verständlich. Bei den Molekülspektren fällt auf, dass den Molekültermen S, P, D (die übrigens neuerdings allgemein mit Σ, π, Δ bezeichnet werden) irrigerweise die Quantenzahlen $e = 0$, 1, 2 zugeordnet werden (an Stelle einer Quantelung des Drehimpulses in Richtung der Kernverbindungslinie) (S. 862). Weiterhin ist zu betonen, dass die Analogie zwischen Molekülspektren und Atomspektren sicherlich nicht so eng ist, wie es durch die veraltete Figur (S. 861) dargestellt werden soll. Das Wort „polar" und „unpolar" findet leider einen etwas schwankenden Gebrauch. Als „wirklich polar" oder „völlig polar" werden Moleküle bezeichnet, die im Sinne der FRANCKschen Nomenklatur Ionenmoleküle sind. Nicht ganz richtig ist die Behauptung (S. 939), dass bei einem System von H-Atomen die eine Hälfte der Atompaare sich nach HEITLER und LONDON anziehen, die andere Hälfte abstossen. In Wirklichkeit stehen sie im Verhältnis 1 : 3.

Durch solche Hinweise auf Einzelheiten wird natürlich der Wert des Buches keinesfalls herabgesetzt. Es ist ein grosser Vorteil, in einem Buch die wesentlichen Dinge kritisch zusammengefasst zu besitzen, die sonst über eine grosse Reihe von Monographien verstreut und mit einem Ballast unwesentlicher Dinge beschwert sind. Das Werk wird kaum jemand, der an der physikalischen Chemie wirklich interessiert ist, entbehrlich sein. Es steht in der modernen physikalisch-chemischen Literatur einzig da und wird dem Forscher, der sich auf einem Nachbargebiet schnell orientieren will, sowie dem Lehrer und Lernenden eine grosse Hilfe bieten können.

Bonhoeffer.

Ausführung qualitativer Analysen, von Wilhelm Biltz. 4. Auflage. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930. Preis brosch. M. 8.50, geb. M. 9.60.

Über den Wirkungsgrad ihrer unterrichtlichen Bemühungen sind den für die Ausbildung der zukünftigen Chemiker Verantwortlichen in den letzten Jahren von seiten der chemischen Praxis des öfteren unfreundliche Dinge gesagt worden. Auch dies, dass der fertige junge akademische Chemiker, obwohl er vier bis fünf Semester seines Studiums im anorganisch-chemischen Praktikum zugebracht habe, dennoch keineswegs analysieren könne. Bereits in der ersten Auflage des nunmehr zum vierten Male herausgegebenen Buches hat sein Verfasser sich mit diesem Problem auseinandergesetzt und klar den Weg gewiesen zu dem Ziele, dass die qualitative Analyse nicht nur als Mittel zum Zweck der Einführung des Studenten in die Chemie bleibt, sondern auch zu einer Kunst, d. h. einem Können des Analysierens führt. Die überlieferte Struktur des chemischen Hochschulunterrichts benutzte und benutzt auch heute noch vielerorts die Analyse als handwerkliche Einführung in die Scheidekunst. Die wissenschaftliche Behandlung chemischer Aufgaben begann mit den Präparaten aus dem Gebiet der organischen Chemie. Der Verfasser der Ausführung qualitativer Analysen behandelt eine jede qualitative Analyse als ein wissenschaftliches Einzelproblem. Es ist kein Zweifel, dass diese Vorverlegung der wissenschaftlichen Auffassung chemischer Aufgaben in ein so frühes Stadium der chemischen Ausbildung grössere Anforderungen an die Unterrichtenden gerade in den ersten Laboratoriumssemestern stellt, Anforderungen, denen die Leiter unserer Ausbildungsinstitute oftmals nur sehr schwer durch geeignete Besetzung der Unterrichtsassistentenstellen gerecht werden können, aber ebenso zweifelsfrei ist es, dass des Verfassers Prinzip ungemein wichtige Hilfe in Richtung einer Reform des akademischen Chemieunterrichts zu leisten vermag. Dem Buch ist im praktischen Laboratoriumsunterricht unserer Studierenden die weiteste Verbreitung dringend zu wünschen.

Wilke-Dörfurt.

Achema-Jahrbuch. Jahrgang 1928/1930. Berichte über Stand und Entwicklung des chemischen Apparatewesens. Herausgegeben von Dr. Max Buchner. Dechema Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V., Seelze bei Hannover und Berlin 1930. Preis M. 10.—.

Die Organisation der Achema, die wir Max Buchner verdanken, ist in ihrem zehnjährigen Bestehen nicht nur für den Kreis der Wissenschaftler und der Techniker, die sich in den Ausstellungen die Neuerscheinungen auf apparativem Gebiet ansehen und erläutern lassen, eine Quelle wertvoller Anregungen geworden, sondern sie hat zweifellos auch der apparatebauenden Industrie einen gesunden Impuls gegeben, dessen Erfolge sich immer mehr auswirken werden. Jeder Leser dieser Zeitschrift findet sicher in dem vorliegenden VI. Achema-Jahrbuch, das ihm, soweit die Auflage reicht, kostenlos überlassen wird, in der Fülle des Gebotenen irgendeinen ihn interessierenden Bericht, sei es über wissenschaftliche Laboratoriumsapparate, oder Messinstrumente für die Technik, oder endlich über technische Apparate und Baustoffe, deren Entwicklung für einen Fortschritt in der chemischen Fabrikation heute von ausschlaggebender Bedeutung geworden ist. Ein illustriertes Bezugsquellenregister beendet diesen interessanten Band. Die Köpfe von 56 Fachgenossen aus Wissenschaft und Technik schmücken die Geleitworte, die diese für die Jubiläums-Achema schrieben.

D'Ans.

Atomphysik, von Dr. HANS LESSHEIM. Bd. 1. 134 Seiten mit 36 Figuren. Sammlung Göschen, Bd. 1009. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1929. Preis in Leinen geb. M. 1.50.

Das vorliegende Bändchen bildet den ersten Teil einer auf drei Bände vorgesehenen Darstellung der Atomphysik im Rahmen der Sammlung Göschen. Es beschränkt sich auf die Angabe der experimentellen Grundlagen der Atomphysik und die Schilderung der BOHRschen Theorie des Wasserstoffatoms. Der Bau der komplizierteren Atome und die neue Quantenmechanik sollen erst in den beiden in Aussicht genommenen weiteren Bändchen geschildert werden.

Das Buch gliedert sich in drei Kapitel: 1. Kapitel: Grundlagen der Atomphysik. 2. Kapitel: Die BOHRsche Theorie des Wasserstoffspektrums. 3. Kapitel: ZEEMAN-Effekt und Feinstruktur. Das 1. Kapitel führt von dem Bericht über die grundlegenden Experimente über Ionen und Elektronen, über die Radioaktivität und Kernphysik, und über die lichtelektrischen Erscheinungen schliesslich zur Formulierung der Grundbegriffe der Quantentheorie. Im 2. Kapitel wird das einfache BOHRsche Wasserstoffatommodell beschrieben und der Bau der Wasserstoffspektra daraus abgeleitet. Das 3. Kapitel schliesslich beschäftigt sich mit dem Verhalten des Wasserstoffatoms im Magnetfeld (ZEEMAN-Effekt und Magneton) und der relativistischen KEPLER-Bewegung.

Die Darstellung ist durchweg einfach und klar und der Verfasser versucht mit möglichst wenig Voraussetzungen auszukommen. Die für einige Ableitungen notwendigen Kenntnisse aus der analytischen Mechanik werden nicht abgeleitet, sondern vorausgesetzt. Der Text bleibt aber auch verständlich, wenn man nur die Endresultate der Rechnungen mitliest. Das Büchlein dürfte daher auch für einen breiteren Kreis, vor allem auch für Chemiker, eine sehr brauchbare erste Einführung bieten, zumal alle theoretischen Überlegungen stets in engem Anschluss an das Experiment und so anschaulich wie möglich durchgeführt sind. Die Anschaulichkeit wird durch zahlreiche, sehr übersichtliche Figuren unterstützt.

Eine Kritik von Einzelheiten ist erst möglich, wenn das Werk vollständig vorliegt. *W. Steiner.*

Molekelbau, von F. HUND. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 8, S. 147 bis 184. Julius Springer, Berlin 1929.

Der vorliegende Bericht gibt eine einführende Übersicht über die Fortschritte in der Kenntnis des Molekelbaues und seines Zusammenhanges mit der chemischen Bindung. Qualitative Betrachtungen stehen dabei im Vordergrund. Nach einem einführenden Abschnitt über die Quantentheorie des Atombaues werden die allgemeinen Eigenschaften zweiatomiger Molekeln entwickelt. Im Mittelpunkt der Darstellung steht die Deutung der Elektronenterme, die der Schlüssel wurde zum Verständnis des feineren Aufbaues der Molekülspektra. Der dritte Abschnitt beschäftigt sich mit der Interpolation der Terme des Zweizentrensystems und der dadurch ermöglichten qualitativen Vorhersage des Termschemas bestimmter Moleküle. Die theoretischen Vorhersagen werden mit dem experimentellen Material, vor allem an H_2^+, H_2 und den Hydridspektren verglichen; schliesslich wird die Bedeutung des Kernspins für die Intensitätsverhältnisse in Bandenspektren durchdiskutiert. Der vierte Abschnitt behandelt die mehratomigen Molekeln, der fünfte die Probleme der chemischen Bindung.

Der Bericht zeichnet sich durch klare, an der Schwierigkeit des Stoffes gemessene, sehr einfache und knappe Formulierung aus. Vom Standpunkt des Nichtfachmannes, der eine einführende Übersicht haben möchte, also z. B. des physikalischen Chemikers, für den die Ergebnisse der Bandenspektroskopie immer bedeutsamer werden, ist diese Knappheit an manchen Stellen etwas zu bedauern. Ein ausführliches Literaturverzeichnis beschliesst das sehr inhaltreiche Referat.

W. Steiner.

Physikalische Begriffsbildung, von Rudolf Carnap. Bd. 39 von „Wissen und Wirken". 66 Seiten. G. Braun, Karlsruhe 1926. Preis M. 1.20.

Carnap hat es unternommen, die Begriffsbildung der Physik als Grundlage ihrer Gedankengänge darzustellen, ihre charakteristischen Züge herauszuschälen und zu ordnen. Er unterscheidet drei Stufen der Begriffsbildung: Eine qualitative Stufe: wahrgenommene Dinge und Eigenschaften; eine quantitative Stufe: die physikalischen Grössen; und eine abstrakte Stufe: das vierdimensionale Weltgeschehen. Besonders die Trennung der beiden letzten Stufen wird sicher dem modernen Physiker vielfach nicht gerade sympathisch sein. Trotzdem wird auch der Naturwissenschaftler an der Lektüre solcher Philosophie Genuss haben. Denn sie liegt ihm nicht allzu fern und zeigt ihm, wie ein interessierter Philosoph die Grundlagen der Physik betrachtet. *L. Schiller.*

Edelmetallegierungen und Amalgame in der Zahnheilkunde, herausgegeben von L. Sterner-Rainer. 111 Seiten Text mit 59 Abbildungen. H. Meusser, Berlin 1930. Preis geb. M. 10.—.

Die Zahnärzte wenden in reichlichem Masse Metalle und Legierungen für ihre Arbeiten an, in der Regel ohne eine irgendwie tiefere Kenntnis der Legierungen zu haben. Das vorliegende Buch bringt in elementarer und leicht verständlicher Weise alles, was ein Zahnarzt über die betreffenden Legierungen wissen muss. Die Darstellung ist dort besonders wertvoll, wo der Verfasser über die von ihm selbst durchgeführten ausgedehnten Arbeiten berichtet. In vielen Teilen hat das Mitgeteilte Interesse auch für weitere Kreise der Metallographen. *Masing.*

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigungen.

In der Abhandlung von Hilary Lachs und Joseph Biczyk

„Das elektrokinetische Potential nach der Methode der Strömungspotentiale"

Z. physikal. Ch. (A) **148**, **441**. **1930** müsste die Fussnote 1, S. 462 lauten:

[1]) Vgl. Mühlfarth, Ann. Physik (4) **3**, **328**. **1900**. Es ist mehr als wahrscheinlich, dass das Glas ausserdem noch beträchtliche Mengen CO_2 gelöst enthält. Nach Durau, Z. Physik **37**, **419**. **1926**, bedeckt CO_2 die Glasoberfläche bei 760 mm Druck zu etwa 16% im Vergleich zu einer monomolekularen Schicht. Aber nach Angaben desselben Autors enthält sogar bei 600° im Vakuum entgastes Glaspulver noch Gase. Wie wir glauben, sind diese Gase eben CO_2. Es sei hier noch auf die Arbeit von J. C. W. Frazer, W. A. Patrick und H. E. Smith hingewiesen (J. physical Chem. **31**, 897. 1927), in der ein grosser Unterschied im Verhalten von intakten und vorbehandelten Glasoberflächen bei der Adsorption festgestellt wurde.

In der Abhandlung von Eugen Spitalsky und N. I. Nekrassow
„Die kathodische Polarisation des Quecksilbers"
Z. physikal. Ch. (A) 147, 321. 1930 ist folgendes zu berichtigen:

	Anstatt:	Zu lesen:
S. 322, 15. Zeile von unten	*Hg*-Ionen	H^+-Ionen.
S. 328, 15. Zeile von unten	Unter Wasserstoff waren dazu 0·075 Sekunden ... nötig	Unter Wasserstoff waren dazu **höchstens** (maxim.) 0·075 Sekunden ... nötig.
S. 340, 10. Zeile von oben	Kompensator	Kommutator.
S. 341, 15. bis 16. Zeile von oben	Wenn sie einmal vernichtet worden sind, werden sie sehr langsam wiederhergestellt	Dieser Satz ist zu streichen.
S. 343, 15. bis 16. Zeile von unten	Es ist erstaunlich, dass bereits nach den ersten Minuten der Elektrolyse das Quecksilber sich so reichlich mit *Na* oder *Mg* sättigt, dass der Depolarisationsgang dadurch mitbestimmend wird.	Es wäre aber sehr erstaunlich, dass bereits nach den ersten Minuten der Elektrolyse das Quecksilber sich so reichlich mit *Na* oder *Mg* sättige, dass der Depolarisationsgang dadurch mitbestimmend werde; denn — wie auf S. 327 gesagt worden ist — erreicht das Depolarisationspotential des Quecksilbers seine maxim. Grösse bereits eine Minute nach Beginn der Polarisation.
S. 343, 5. Zeile von unten	Wir nehmen an, dass die unbedeutendenSchwankungen ...	Wir nehmen an, dass **nur** die unbedeutenden Schwankungen ...
S. 343, die letzten drei Zeilen	Es ist bemerkenswert, dass die Depolarisationskurven ... Oberflächeneffekt gedeutet werden	Dieser Satz ist zu streichen.
S. 344, 4. Punkt der Zusammenfassung	Sowohl Spannung als auch Potential steigen unter Wasserstoff mit der Stromdichte.	Sowohl Spannung als auch Potential steigen unter Wasserstoff sehr rasch nach Anfang der Polarisation und halten sich fernerhin beinahe auf konstantem Niveau.

In der Abhandlung von E. Berl und H. Umstätter
„Über die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Celluloselösungen"
Z. physikal. Ch. (A) 148, 471. 1930 ist Fig. 1 um 180° zu drehen.
